

Die Zusammensetzung
des
Zwetschenbranntweines.

Von

Dr. Karl Windisch,
Ständigem Hilfsarbeiter im Kaiserlichen Gesundheitsamte,
Privatdozenten an der Königl. Universität zu Berlin.

Sonderabdruck aus den „Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte“ Band XIV.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1898.

Die Zusammensetzung

des

Zwetschenbranntweines.

Von

Dr. Karl Windisch,

Ständigem Hilfsarbeiter im Kaiserlichen Gesundheitsamte,
Privatdozenten an der Königl. Universität zu Berlin.

(Sonderabdruck aus den „Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte“ Band XIV.)



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1898

ISBN 978-3-662-32237-6
DOI 10.1007/978-3-662-33064-7

ISBN 978-3-662-33064-7 (eBook)

Inhalts-Verzeichniß.

	Seite
I. Die Zusammensetzung der Zwetschen und anderer Pflaumenarten	1
A. Zwetschen	3
B. Andere blaue Pflaumen	5
C. Renekloden (Reineklauden)	6
D. Mirabellen	6
E. Aprikosen	7
F. Pfirsiche	9
II. Die Darstellung des Zwetschenbranntweines	12
III. Frühere Untersuchungen über die Vergärung von Zwetschen- und anderen Pflaumen-Maischen	15
IV. Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines	19
A. Ergebnisse der im großen Maßstabe ausgeführten Untersuchungen des Verfassers über die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines	20
1. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Zwetschenbranntweines	20
a. Untersuchung des Vorlaufes des Zwetschenbranntweines	22
b. Untersuchung des Nachlaufes des Zwetschenbranntweines	27
1. Die basischen Bestandtheile des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes	28
2. Die in Wasser löslichen niederen Fettsäuren des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes	28
3. Die in Aether löslichen, unter 132° C. siedenden Bestandtheile des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes	29
4. Die in Aether löslichen, über 132° C. siedenden Bestandtheile des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes	32
c. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung des gewöhnlichen Zwetschenbranntweines	42
2. Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntwein-Spätbrandes	44
Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung des Zwetschenbranntwein-Spätbrandes	45
B. Die Untersuchung des Zwetschenbranntweines im Kleinen	46
a. Ergebnisse früherer Untersuchungen	46
b. Beobachtungen des Verfassers	53
1. Ueber den Gehalt des Zwetschenbranntweines an Blausäure und die Form, in der diese vorhanden ist	53
Beweis der Gegenwart von Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) im Zwetschenbranntweine	56
Ueber das Verhalten des Benzaldehydcyanhydrins in stark verdünnter Lösung	61
a. beim Erhitzen	61
b. bei der Destillation	62
Ueber die Verbindungsfähigkeit von Benzaldehyd und Blausäure in stark verdünnter Lösung	64
a. nach dem Mischen	64
b. nach der Destillation	66
2. Untersuchungen über die Vergärung der Pflaumenarten	70
Bestimmung der Gesamtester und der nichtflüchtigen Ester in den vergohrenen Pflaumenmaischen	81
Ueber den Vor säuregehalt der Pflaumen und Kirschchen	83
3. Ueber den Ursprung der Blausäure im Zwetschenbranntweine	86
4. Ist das Röse'sche Verfahren zur Bestimmung des Fuselöles auf Zwetschenbranntweine anwendbar?	90
5. Ein allgemeines Verfahren zur Untersuchung des Zwetschenbranntweines	94
6. Ist es möglich, auf Grund der chemischen Untersuchung echten Zwetschenbranntwein von künstlich nachgemachtem zu unterscheiden?	95

I. Die Zusammensetzung der Zwetschen und anderer Pflaumenarten.

Der wichtigste Rohstoff für die Darstellung des Zwetschenbranntweines sind die länglichen, blauröthen Früchte des Zwetschenbaumes, *Prunus domestica* L. oder *Prunus oeconomica* Borkh., die in Mittel- und Süddeutschland Zwetschen, Zwetschgen oder Zwetschen genannt werden. Die Zwetsche ist die gewöhnlichste und am weitesten verbreitete Pflaumenart; sie reift im Allgemeinen um die Mitte des Monats September.

Neben der Zwetsche werden auch andere Pflaumenarten zur Darstellung von Pflaumenbranntwein verwendet, freilich in erheblich geringerem Umfange und meist nur dann, wenn die Ernte reichlich ausgefallen ist. Zu nennen sind hier die rundlichen Früchte der Kriechpflaume, *Prunus insititia* L. und der Kirschpflaume, *Prunus cerasifera* Ehr., die kleinen, gelben, hartlichen, süßen Mirabellen, ferner die gelbgrünen, saftig süßen Renekloben (Reineclauden) von *Prunus italica* Borkh. Auch die Aprikosen, die Früchte von *Prunus Armeniaca* L. und die Pfirsiche (*Prunus Persica* Sieb. et Zucc.) dienen zur Herstellung von Branntweinen. Die aus diesen Pflaumenarten gewonnenen Branntweine sind sehr geschätzt und erzielen weit höhere Preise als der gewöhnliche Zwetschenbranntwein.

Der wichtigste Bestandtheil der Pflaumen für die Zwecke der Branntweinbereitung ist der Zucker. Die ersten eingehenden und von Erfolg begleiteten Untersuchungen über die Art der in den reifen Pflaumen enthaltenen Zuckerarten wurden von H. Buignet¹⁾ ausgeführt. Buignet fand, daß in den Pflaumenarten neben solchen Zuckerarten, welche Fehling'sche Lösung direkt reduzieren, auch Zucker vorhanden ist, der an sich auf alkalische Kupferlösungen nicht reduzierend wirkt, sondern erst nach der Inversion durch Säuren oder Fermente. Durch Zuhilfenahme der Polarisation stellte Buignet fest, daß der reduzierende Zucker der Pflaumenarten aus Invertzucker, der nicht reduzierende Zucker aus Rohrzucker besteht und daß neben

¹⁾ Annal. chim. phys. [3]. 1861. 61. 233.

diesen keine andere Zuckerart vorhanden ist. Der Gehalt der Pflaumenarten an Rohrzucker ist sehr erheblich und beträgt bei der Mehrzahl 60 bis 70 % des Gesamtzuckers; aus dem Saft von Aprikosen, Pfirsichen und Mirabellen gelang es Buignet, den Rohrzucker zu isoliren und krystallisirt zu gewinnen. Bemerkenswerth ist die Thatsache, daß die Pflaumen und zahlreiche andere Obstfrüchte trotz ihres hohen Gehaltes an Säuren noch unzersehten Rohrzucker enthalten. Einen Zusammenhang zwischen dem Rohrzucker- und Säuregehalte der Pflaumen in dem Sinne, daß mit einem größeren Säuregehalte ein kleinerer Rohrzuckergehalt Hand in Hand gehe, konnte Buignet nicht feststellen; der Säuregehalt scheint vielmehr ohne erheblichen Einfluß auf die Menge des vorhandenen Rohrzuckers zu sein und bei der Inversion des Rohrzuckers nur in geringem Maaße betheiligt zu sein. Die Untersuchungen von Buignet legen die Wahrscheinlichkeit nahe, daß die Inversion des Rohrzuckers der Obstfrüchte wesentlich unter dem Einflusse eines vornehmlich in den Kernen enthaltenen Enzyms erfolgt.

Im Einzelnen fand H. Buignet folgende Werthe für den Gehalt der Pflaumenarten an Säure¹⁾, Rohrzucker und Invertzucker:

	In 100 g Fruchtfleisch sind enthalten:					Auf 100 g Gesamtzucker kommen:	
	Wasser g	Säure als Äpfelsäure berechnet g	Ge- sammt- zucker g	Rohr- zucker g	Invert- zucker g	Rohr- zucker g	Invert- zucker g
Reinefoden	90,60	1,16	5,56	1,23	4,33	22,12	77,88
Mirabellen	83,50	1,18	8,67	5,24	3,43	60,44	39,56
Aprikosen	85,74	1,78	8,78	6,04	2,74	68,77	31,23
Pfirsiche, nach dem Abnehmen vom Baume gereift	—	0,75	1,99	0,92	1,07	46,20	53,80
Pfirsiche, grüne, bei Beginn des Reifens . . .	—	3,77	5,99	4,22	1,77	70,45	29,55
Pfirsiche, auf dem Baum völlig gereift . . .	—	—	—	—	—	70,75	29,25

Ein weiterer wichtiger Bestandtheil des Saftes der Pflaumen ist die Säure. Dieselbe besteht größtentheils aus Äpfelsäure, theils im freien Zustande, theils in der Form von sauren Salzen an Basen gebunden. Schon Scheele²⁾ befaßte sich mit dem Studium der Säuren im Obste und konnte in Pflaumen und Schlehen nur Äpfelsäure nachweisen; auch A. Chodnev³⁾ fand in unreifen Pflaumen nur Äpfelsäure, die isolirt und der Elementaranalyse unterworfen wurde. Zwar wollen de Vasson und Cornette⁴⁾ in Pfirsichen und Aprikosen die Gegenwart kleiner Mengen Weinsäure oder Weinstein festgestellt haben und L. F. Bley⁵⁾ giebt in einer ausführlichen Abhandlung über Aprikosen an, diese enthielten vornehmlich Citronensäure neben kleinen Mengen Äpfelsäure. Diese älteren Untersuchungen sind indessen keineswegs einwandfrei, vielmehr dem damaligen Stande der Wissenschaft entsprechend mehr auf Vermuthungen

¹⁾ Buignet bestimmte die Gesamtsäure der Pflaumen durch Tritiren mit Barytwasser und berechnete sie auf eine Säure vom Äquivalentgewicht = 70, weil das mittlere Äquivalentgewicht der Citronensäure (64), Äpfelsäure (67) und Weinsäure (75) annähernd gleich 70 ist ($\frac{64 + 67 + 75}{3} = 69$). Die Buignet'schen Zahlen wurden von dem Verfasser durch Multiplikation mit $\frac{67}{70}$ auf Äpfelsäure umgerechnet.

²⁾ Crell's Chemische Annalen 1785. 2. 192.

³⁾ Annal. Chem. Pharm. 1845. 53. 283.

⁴⁾ Mém. de l'Acad. des Sciences à Paris 1786. 606; Crell's Chemische Annalen 1794. 2. 85.

⁵⁾ Journ. praft. Chemie 1836. 6. 294.

als auf genaue Analysen gegründet. Es kann daher nicht als erwiesen angesehen werden, daß die Pflaumen Citronensäure enthalten; die Anwesenheit der Weinsäure ist sogar ziemlich unwahrscheinlich. In unreifen Pflaumen, wie in zahlreichen anderen unreifen Obstfrüchten, fanden H. Brunner und E. Chuard¹⁾ Ghorylsäure und H. Buignet²⁾ Tannin.

Von anderen Bestandtheilen des Pflaumenjastes sind außer Wasser noch Mineralbestandtheile, stickstoffhaltige Bestandtheile und andere Extraktstoffe zu nennen, die noch nicht hinreichend erforscht sind; unter letzteren findet sich in reichlicher Menge ein pektin- oder gummiartiger Stoff, der durch Zusatz von absolutem Alkohol zu dem Fruchtjaste als voluminöser Niederschlag abgeschieden und durch Hydrolyse mit Schwefelsäure nach R. W. Bauer⁴⁾ in eine Zuckerart, wahrscheinlich Arabinose, übergeführt wird. Der auf den Pflaumen sich findende weiße Ueberzug ist nach Berthémot³⁾ nicht eine Wachsort, sondern ein Harz.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Pflaumenarten liegt eine ganze Anzahl von Untersuchungen vor.

A. Zwetschen.

Von R. Fresenius⁵⁾, Th. Margold⁶⁾ und D. Ziurek⁷⁾ wurden die ganzen Zwetschen einschließlich der Kerne mit dem nachstehenden Ergebnisse untersucht, wobei zu bemerken ist, daß der reduzirende Zucker als Traubenzucker berechnet, der Rohrzucker aber nicht bestimmt worden ist.

Bezeichnung	Wasser	Reduzirender Zucker, als Traubenzucker berechnet	Freie Säure, als Apfelsäure berechnet	Glucose	Pektinstoffe	Mineralbestandtheile	Kerne	Schalen	Analytiker
	%	%	%	%	%	%	%	%	
Zwetschen, gewöhnliche	81,93	5,79	0,95	0,74	4,28	0,82	3,54	1,99	R. Fresenius ⁵⁾
desgl., süße italienische	81,27	6,73	0,84	0,79	5,64	0,66	3,12	0,97	
desgl., in Böhmen gewachsen	81,41	5,29	0,73	0,72	4,82	0,63	6,40		Th. Margold ⁶⁾
Zwetschen	80,10	6,78	—	0,87	—	—	—	—	D. Ziurek ⁷⁾

Payen⁸⁾ fand im Fruchtfleisch der Zwetsche 87,83 % Wasser, 0,63 % Asche und 0,73 % Stickstoffsubstanz, J. Boussingault⁹⁾ 7,61 g Invertzucker, 4,53 g Rohrzucker und 0,97 g Säure als Apfelsäure berechnet. B. Kulisch¹⁰⁾ untersuchte italienische Zwetschen, von denen eine Frucht ohne Stiel im Mittel 20,34 g und ein Kern im Mittel 1,29 g wog. Er ermittelte in 100 g Fruchtfleisch: 83,40 g Wasser, 16,60 g Trockensubstanz, 5,88 g Invertzucker, 5,73 g Rohrzucker, 1,16 g Säure, als Apfelsäure berechnet, 0,138 g Stickstoff entsprechend 0,862 g Stickstoffsubstanz, 0,391 g Mineralbestandtheile, 0,225 g Kali (K₂O), 0,025 g

1) Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1886. **19**. 595.
 2) Annal. chim. phys. [3]. 1861. **61**. 233.
 3) Journ. prakt. Chemie [2]. 1891. **43**. 112.
 4) Arch. Pharm. [2]. 1848. **54**. 888.
 5) Annal. Chem. Pharm. 1857. **101**. 219.
 6) Jahresbericht f. Agrrikulturchemie 1861/62, S. 51.
 7) Neue landwirthschaftl. Zeitung 1871, S. 960.
 8) Journ. pharm. chim. [3]. 1849. **16**. 279.
 9) Annal. chim. phys. [4]. 1867. **11**. 434.
 10) Zeitschr. angew. Chemie 1894, S. 150.

Kalk (CaO), 0,015 g Magnesia (MgO), 0,045 g Phosphorsäure (P₂O₅); in 100 g Asche waren enthalten: 57,5 g Kali, 6,4 g Kalk, 3,8 g Magnesia und 11,6 g Phosphorsäure (P₂O₅).

Nach W. Tod¹⁾ enthalten frische Zwetschen im Durchschnitt etwa 93 % Fruchtfleisch und 7 % Kerne; bei 100° verloren das Fruchtfleisch 80,7 %, die Kerne 30,9 % Wasser. Für die Asche des Fruchtfleisches und der Kerne der Zwetschen fand Tod folgende Zusammenfegung:

	In 100 Theilen	
	frischen Fruchtfleisches	Kernen
	sind enthalten Theile:	
In Wasser lösliche Mineralbestandtheile:		
Chlorkalium (KCl)	—	0,012
Kalk (CaO)	0,011	0,026
Kali (K ₂ O)	0,173	0,030
Schwefelsäure (SO ₃)	0,085	0,021
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0,003	0,012
In Wasser unlösliche Mineralbestandtheile:		
Eisenoxyd (Fe ₂ O ₃)	—	0,014
Thonerde (Al ₂ O ₃)	0,003	—
Kalk (CaO)	0,063	0,124
Magnesia (MgO)	0,010	0,040
Manganoxydul (MnO)	0,002	0,001
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0,055	0,064
Kieselsäure (SiO ₂)	0,002	0,036
Summe	0,407	0,380

J. König²⁾ giebt den mittleren Gehalt der frischen Zwetschen an Kernen zu 3,1 bis 4,2 %, den Gehalt des Fruchtfleisches an wasserlöslichen Stoffen zu 9,8 % und an sogenannter Reinasche, auf Trockensubstanz berechnet, zu 2,34 % an; die Reinasche setzt sich zusammen aus 48,54 % Kali, 9,05 % Natron, 11,47 % Kalk, 3,58 % Magnesia, 2,54 % Eisenoxyd, 16,01 % Phosphorsäure (P₂O₅), 3,23 % Schwefelsäure (SO₃), 3,15 % Kieselsäure (SiO₂), 0,38 % Chlor.

Den aus Zwetschen ausgepressten Saft untersuchten J. Boussingault³⁾ und neuerdings P. Kulisch⁴⁾ mit folgendem Ergebnisse:

Dichte des Zwetschensaftes	In 100 ccm Zwetschensaft sind enthalten:			Analytiker
	Säure, als Apfelsäure berechnet g	Invertzucker g	Rohrzucker g	
1,068 bei 15,7° C.	1,07	7,66	5,45	J. Boussingault
1,075 bei 17,5° C.	0,89	7,40	5,50	P. Kulisch

¹⁾ Arch. Pharm. [2]. 1854. 78. 136.

²⁾ J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, 3. Auflage. Berlin bei Julius Springer. 1893. 2. 814 und 816.

³⁾ Annal. chim. phys. [4]. 1867. 11. 434.

⁴⁾ Landwirthschaftl. Jahrb. 1892. 21. 444.

B. Andere blaue Pflaumen.

Für die Zusammensetzung der runden blauen Pflaumen fanden R. Fresenius¹⁾ und D. Ziurek²⁾ folgende Werthe:

Bezeichnung	Wasser	Reduzirender Zucker, als Traubenzucker berechnet	Freie Säure, als Apfelsäure berechnet	Eiweiß	Pektinstoffe	Mineralbestandtheile	Kerne	Schalen	Analytiker
	%	%	%	%	%	%	%	%	
Pflaumen, schwarzblau, mittelgroß	88,75	1,99	1,27	0,43	2,31	0,53	4,19	0,51	R. Fresenius ¹⁾
desgl., dunkelschwarzroth	85,24	2,25	1,33	0,40	5,85	0,61	3,33	1,02	
Pflaumen	80,60	6,44	—	0,37	—	—	—	—	D. Ziurek ²⁾

P. Kulisch³⁾ untersuchte eine „Kirke“ genannte Pflaumenforte, von der eine Frucht ohne Stiel im Mittel 25,00 g und ein Kern im Mittel 1,50 g wog, und fand in 100 g Fruchtfleisch: 83,40 g Wasser, 16,60 g Trockensubstanz, 9,42 g Invertzucker, 2,67 g Rohrzucker, 1,04 g freie Säuren, als Apfelsäure berechnet, 0,102 g Stickstoff, entsprechend 0,637 g Stickstoffsubstanz, 0,320 g Mineralbestandtheile, 0,153 g Kali, 0,021 g Kalk, 0,016 g Magnesia, 0,033 g Phosphorsäure (P₂O₅); in 100 g Asche waren enthalten: 47,7 g Kali, 6,5 g Kalk, 5,0 g Magnesia, 10,3 g Phosphorsäure (P₂O₅).

Eine eingehende Untersuchung der Mineralbestandtheile der Pflaumenfrucht und einzelner Theile derselben wurde von Thomas Richardson⁴⁾ ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende:

	Pflaumen, ganze Frucht	Orleanspflaumen			
		Haut der Frucht	Fleisch	Kerne	Samenschale
		100 Theile enthalten Gesamt-Asche:			
	0,40	0,89	0,31	1,64	0,24
	In 100 Theilen Gesamt-Asche sind enthalten Theile:				
Kali	59,21	58,86	54,59	26,52	21,69
Natron	0,54	3,52	8,72	1,94	7,69
Kalk	10,04	8,25	4,86	8,49	28,06
Magnesia	5,46	9,29	4,69	16,17	3,77
Schwefelsäure (SO ₂)	3,83	1,96	3,23	7,11	6,61
Kieselsäure (SiO ₂)	2,36	0,81	3,15	2,38	2,57
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	12,26	9,85	15,44	33,05	25,24
Phosphorsaures Eisenoxyd	6,04	7,45	4,80	3,83	4,37
Kohle	—	—	0,62	0,49	Spur

F. H. Storer⁵⁾ stellte die Zusammensetzung der harten Schale der Pflaumenkerne fest und E. Lehmann⁶⁾ fand in den Pflaumenkernen 0,96 % Amygdalin.

1) Annal. Chem. Pharm. 1857. 101. 228.
 2) Neue landwirthschaftl. Zeitung 1871. S. 960.
 3) Zeitschr. angew. Chemie 1894, S. 150.
 4) Annal. Chem. Pharm. 1848. 67. Anhang zu Heft 3.
 5) Bull. Bussey Instit. 1876. 1. 373.
 6) Neues Repert. Pharm. 1874. 23. 449.

C. Renekloben (Reineklauden).

R. Fresenius ¹⁾ fand folgende Zusammensetzung für die ganze Reneklobenfrucht:

Bezeichnung	Wasser %	Reduzirter Zucker, als Traubenzucker berechnet %	Gesammtsäure, als Apfelsäure berechnet %	Eiweiß %	Pektinstoffe %	Mineral- bestandtheile %	Kerne %	Schalen %
Renekloben, gelbgrün, mittel- groß	80,84	2,96	0,96	0,45	10,47	0,36	3,25	0,68
desgl., sehr süß, groß, grün (1 Frucht wog 27 g)	79,72	3,41	0,87	0,38	11,07	0,43	2,85	1,04

H. Buignet ²⁾ fand in dem Fruchtfleisch der Reneklobe 90,60 % Wasser, 1,16 % Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet, 1,23 % Rohrzucker und 4,33 % Invertzucker. P. Kulisch ³⁾ ermittelte in 100 g Fruchtfleisch einer großen Sorte Renekloben, von denen im Mittel eine Frucht 19,00 g und ein Kern 1,05 g wog, folgende Bestandtheile: 85,10 g Wasser, 14,90 g Trockensubstanz, 5,54 g Invertzucker, 4,81 g Rohrzucker, 1,29 g Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet, 0,120 g Stickstoff, entsprechend 0,750 g Stickstoffsubstanz, 0,432 g Mineralbestandtheile, 0,199 g Kali, 0,030 g Kalk, 0,019 g Magnesia, 0,038 g Phosphorsäure (P₂O₅); in 100 g Asche waren enthalten: 46,0 g Kali, 6,9 g Kalk, 4,3 g Magnesia und 8,8 g Phosphorsäure (P₂O₅). Im Saft der Reneklobe, der die Dichte 1,0570 bei 17,5° C. hatte, fand P. Kulisch ⁴⁾ 0,54 g Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet, 3,02 g Invertzucker und 6,66 g Rohrzucker in 100 ccm. Den Kerngehalt der Reneklobe giebt J. König ⁵⁾ zu 3,1 % an.

D. Mirabellen.

Nach den Untersuchungen von R. Fresenius ⁶⁾ und Th. Margold ⁷⁾ haben die ganzen Mirabellen, einschließlich der Kerne, folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung	Wasser %	Reduzirter Zucker, als Traubenzucker berechnet %	Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet %	Eiweiß %	Pektinstoffe %	Mineral- bestandtheile %	Kerne %	Schalen %	Analysirer
Mirabellen	82,24	3,58	0,58	0,18	5,77	0,65	7,78	0,18	R. Fresenius ⁶⁾
desgl.	76,49	4,37	0,49	0,58	7,32	0,63	4,02		Th. Margold ⁷⁾

Das Fruchtfleisch der Mirabellen wurde von H. Buignet ⁸⁾, J. Bouffingault ⁹⁾ und P. Kulisch ¹⁰⁾ mit folgendem Ergebnis geprüft:

- ¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 1857. **101**. 228.
- ²⁾ Annal. chim. phys. [3]. 1861. **61**. 233.
- ³⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1894, S. 150.
- ⁴⁾ Landwirtschaftl. Jahrb. 1892. **21**. 444.
- ⁵⁾ J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, 3. Auflage. 1893. **2**. 814.
- ⁶⁾ Annal. Chem. Pharm. 1857. **101**. 228.
- ⁷⁾ Jahresbericht f. Agrilkulturchemie 1861/62, S. 51.
- ⁸⁾ Annal. chim. phys. [3]. 1861. **61**. 233.
- ⁹⁾ Ebendort [4]. 1866. **8**. 210; [4]. 1867. **11**. 434.
- ¹⁰⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1894, S. 150.

Bezeichnung	Wasser %	Gesamtjähre, als Äpfelsäure berechnet %	Invertzucker %	Kohrzucker %	Stickstoff- substanz %	Mineral- bestandtheile %	Analytiker
Mirabellen	83,50	1,18	3,43	5,24	—	—	S. Buignet
desgl.	—	0,41	8,56	8,26	—	—	S. Boussin- gault
desgl.	—	1,09	9,33	7,98	—	—	
Serrenhäuser Mirabelle	84,30	0,60	6,97	4,65	0,794	0,386	P. Kulisch

Kulisch fand ferner im Fruchtfleische der Mirabellen folgende Mengen von einzelnen Mineralbestandtheilen: 0,193 % Kali, 0,024 % Kalk, 0,016 % Magnesia, 0,034 % Phosphorsäure (P₂O₅); eine Mirabelle wog im Mittel 6,78 g, ein Kern 0,50 g. Die von Boussingault untersuchten Mirabellen enthielten 4,74 % Kerne.

Der Saft der Mirabellen enthielt nach einer Untersuchung von P. Kulisch¹⁾ 0,76 g Säure, als Äpfelsäure berechnet, 6,53 g Invertzucker und 6,98 g Kohrzucker in 100 cem; die Dichte des Saftes bei 17,5 ° C. war gleich 1,0785.

Von Guyot²⁾ wurden aus den Mirabellenkernen 10,7 % eines dunkelgelben, stark nach Bittermandelöl riechenden fetten Oeles gewonnen.

E. Aprikosen.

Ueber die Zusammensetzung der Aprikosen liegt eine ausführliche ältere Arbeit von L. F. Bley³⁾ vor. 100 g Aprikosen bestanden aus 71,1 g Fruchtfleisch, 22,2 g Schalen und 6,7 g Steinen; die Steine setzten sich zusammen aus 75,2 % harter Schale, 4,0 % Samendeckhaut und 20,8 % Samen. Bley untersuchte getrennt das Fruchtfleisch einschließlich der Schalen, die harte Schale der Kerne, die Oberhaut der Samen und die Samen. In Folge der Mangelhaftigkeit der bei der Scheidung und Bestimmung der einzelnen Stoffe angewandten Verfahren sind die von Bley gewonnenen Untersuchungsergebnisse nur von geringem Werth; wegen ihres geschichtlichen Interesses mögen sie indessen doch hier mitgetheilt werden.

Bestandtheile des Fruchtfleisches einschließlich der Schalen.	Bestandtheile der harten Schalen der Kerne.
Wasser 83,04 %	Wasser und Faserstoff 76,42 %
Schleimzucker 0,33 "	Braunes, in Aether lösliches Harz . . 1,81 "
Gummi 0,38 "	Gummi 2,41 "
Citronensäure 0,18 "	Gerbstoff Spuren
Gelber fettiger Farbstoff 0,09 "	Extraktivstoff mit schwefelsaurem Kalk . 1,45 %
Wachstoff mit Spur von Kochsalz . . 0,05 "	Künstlicher Gummi 17,99 "
Phyllochlor (gelbgrüner Farbstoff) . . 0,004 "	Mineralbestandtheile 5,0 %.
Gummöser, zimtbrauner Farbstoff . . 0,08 "	
Gummiger Farbstoff 0,08 "	
Pflanzenfaser 15,77 "	
Mineralbestandtheile 0,16 %.	

¹⁾ Landwirthschaftl. Jahrb. 1892. 21. 444.

²⁾ Arch. Pharm. 1878. 212. 282.

³⁾ Journ. prakt. Chemie 1836. 6. 294.

Bestandtheile der Samenoberhaut.		Bestandtheile der Samen.	
Wasser	42,74 %	Wasser	31,17 %
Konkretes fettes Del	3,57 "	Fettes, mildes Del	23,33 "
Zucker	3,57 "	Krystallinischer Zucker	12,67 "
Gummiges Extrakt mit Salzen	14,28 "	Gummi	14,50 "
Pflanzenfaser	23,10 "	Künstlicher Gummi	1,00 "
Künstlicher Gummi	12,67 "	Eiweiß	Spuren
Mineralbestandtheile	4,0 %	Faserstoff	8,33 %
		Mineralbestandtheile	1,66 %

Die Säure, die als Citronensäure angenommen wurde, wurde nicht weiter untersucht; sie bildete einen „gelbbraunen Syrup mit einiger Neigung zur Krystallisation“ und soll etwas Apfelsäure enthalten haben. Durch Destillation des Fruchtfleisches mit Wasser wurden kleine Mengen eines ätherischen Oeles mit dem ausgesprochenen Geruche nach reifen Aprikosen gewonnen.

Die Zusammensetzung der ganzen Aprikosenfrucht ist nach R. Fresenius¹⁾, Th. Margold²⁾ und D. Ziurek³⁾ folgende:

Bezeichnung	Wasser	Reduzirter Zucker, als Traubenzucker berechnet	Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet	Eiweiß	Pektinstoffe	Mineralbestandtheile	Kerne	Schalen	Analytiker
	%	%	%	%	%	%	%		
Aprikosen, ziemlich groß (1 Frucht = 47 g)	84,97	1,14	0,90	0,79	5,93	0,89	4,30	0,97	R. Fresenius ¹⁾
Aprikosen, groß (1 Frucht = 60 g)	82,01	1,53	0,77	0,36	9,28	0,85	3,22	0,94	
Aprikosen, klein (1 Frucht = 33 g)	83,55	2,74	1,60	0,38	5,56	0,78	3,42	1,25	
Aprikosen	80,67	2,01	0,75	0,63	10,24	0,49	5,21		Th. Margold ²⁾
desgl.	81,70	4,20	—	0,63	—	—	—	—	D. Ziurek ³⁾

Das Fruchtfleisch der Aprikose wurde von Bérard⁴⁾, H. Buignet⁵⁾ und P. Kulisch⁶⁾ mit dem nachstehenden Ergebnisse untersucht:

Bezeichnung	Wasser	Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet	Invertzucker	Robrzucker	Stickstoffsubstanz	Mineralbestandtheile	Analytiker
	%	%	%	%	%	%	
Aprikosen	74,40	1,80	16,50	—	0,20	—	Bérard ⁴⁾
desgl.	85,74	1,78	2,74	6,04	—	—	H. Buignet ⁵⁾
Große frühe Aprikosen	89,00	1,23	1,79	4,30	0,65	0,519	P. Kulisch ⁶⁾

Kulisch ermittelte ferner in 100 g Fruchtfleisch 0,208 g Kali, 0,029 g Kalk, 0,020 g Magnesia und 0,044 g Phosphorsäure (P₂O₅); eine Frucht wog im Mittel 24,16 g, ein

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 1857. 101. 229.

²⁾ Jahresbericht f. Agrifulturchemie 1861/62, S. 51.

³⁾ Neue landwirthschaftl. Zeitung 1871, S. 960.

⁴⁾ Die Landwirthschaft von Boussingault. Deutsch von R. Gräber. 1851, S. 313.

⁵⁾ Annal. chim. phys. [3.] 1861. 61. 233.

⁶⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1894, S. 150.

Kern 2,34 g. Die von Bérard untersuchten Aprikosen enthielten 1,90 % Schalen; J. König¹⁾ giebt den mittleren Kerngehalt der Aprikosen zu 3,6 % an.

Der Saft der Aprikosen zeigt nach den Versuchen von R. Kayser²⁾ und J. Moritz³⁾ folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung	Extrakt	Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet	Invertzucker	Kohrzucker	Mineral- bestandtheile	Analytiker
	g in 100 cem					
Aprikosen aus einem Garten bei Nürberg	15,28	1,75	3,89	7,03	0,80	R. Kayser ²⁾
Aprikosen	—	1,15	Spur	5,95	—	J. Moritz ³⁾

F. Pflirsiche.

Die ganzen Pflirsichfrüchte fanden R. Fresenius⁴⁾, Th. Margold⁵⁾ und D. Ziurek⁶⁾ wie folgt zusammengesetzt:

Bezeichnung	Wasser	Reduzirender Zucker, als Traubenzucker berechnet	Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet	Eiweiß	Pektinstoffe	Mineral- bestandtheile	Samen	Schalen	Analytiker
	%	%	%	%	%	%	%	%	
Pflirsiche, große holländische	84,99	1,58	0,61	0,43	6,31	0,46	4,63	0,99	R. Fresenius ⁴⁾
desgl., ähnliche	76,55	1,57	0,73	11,06		1,07	6,76	2,42	
Pflirsiche	79,84	1,46	0,71	0,54	11,01	0,62	3,02		Th. Margold ⁵⁾
desgl.	78,60	6,19	—	0,31	—	—	—	—	D. Ziurek ⁶⁾

In dem Fruchtfleische des Pflirsichs ermittelten Bérard⁷⁾, S. Buignet⁸⁾ und P. Kulisch⁹⁾ folgende Bestandtheile:

Bezeichnung	Wasser	Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet	Invertzucker	Kohrzucker	Stickstoff- substanz	Mineral- bestandtheile	Analytiker
	%	%	%	%	%	%	
Pflirsiche	80,20	1,10	11,60		—	—	Bérard ⁷⁾
Pflirsiche, nach dem Abnehmen vom Baume gereift	—	0,75	1,07	0,92	—	—	S. Buignet ⁸⁾
Pflirsiche, grün, bei Beginn des Reifens	—	3,77	1,77	4,22	—	—	
Amnden-Pflirsich	88,70	0,52	2,05	5,52	1,106	0,415	P. Kulisch ⁹⁾
Pflirsich, Schöne von Doué	89,10	0,50	2,14	5,72	0,813	0,617	

¹⁾ J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 3. Auflage. 1893. 2. 814.

²⁾ Repert. analyt. Chemie 1883. 3. 290.

³⁾ Chem.-Ztg. 1884. 8. 1726.

⁴⁾ Annal. Chem. Pharm. 1857. 101. 219.

⁵⁾ Jahresbericht f. Agrikulturchemie 1861/62, S. 51.

⁶⁾ Neue landwirthschaftl. Ztg. 1871, S. 960.

⁷⁾ Die Landwirthschaft von Boussingault. Deutsch von R. Gräber. 1851, S. 313.

⁸⁾ Annal. chim. phys. [3.] 1861. 61. 233.

⁹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1894, S. 150.

Die nähere Untersuchung der Mineralbestandtheile der beiden von P. Kulisch geprüften Pfirsichsorten ergab Folgendes:

Bezeichnung	In 100 g Fruchtfleisch sind enthalten Gramm:				In 100 g Asche sind enthalten Gramm:			
	Kali	Kalk	Magnesia	Phosphor- säure (P ₂ O ₅)	Kali	Kalk	Magnesia	Phosphor- säure (P ₂ O ₅)
Amsden-Pfirsich	0,208	0,036	0,020	0,053	50,1	8,6	4,8	12,7
Pfirsich, Schöne von Doué .	0,320	0,012	0,017	0,046	51,8	1,9	2,7	7,4

Von dem Amsden-Pfirsich wog eine Frucht im Mittel 71,42 g, ein Kern 3,61 g, von der anderen Pfirsichsorte wog eine Frucht 57,97 g, ein Kern 3,91 g. Die von Bérard untersuchten Pfirsiche hatten 1,20 % Schalen; J. König¹⁾ giebt den Gehalt der Pfirsiche an Kernen zu 4,6 bis 6,8 % an.

J. H. Storer²⁾ untersuchte die harte Schale der Pfirsichkerne und H. Ritthausen³⁾ stellte aus den Pfirsichkernen einen dem Konglutin der Lupinen ähnlichen Eiweißkörper dar. Der Gehalt der Pfirsichkerne an Amygdalin ist sehr hoch; E. Lehmann⁴⁾ fand darin 2,35 % Amygdalin.

Der Saft des Pfirsichs zeigte nach einer Untersuchung von P. Kulisch⁵⁾ das spezifische Gewicht 1,0500 bei 17,5° C. und enthielt 0,61 g Säure, als Apfelsäure berechnet, 1,96 g Invertzucker und 7,00 g Rohrzucker in 100 ccm.

Von einigen amerikanischen Pfirsichen⁶⁾ wurde folgende Zusammensetzung festgestellt:

Bezeichnung	Trocken- substanz in 100 g Frucht- fleisch g	Dichte des Pfirsichsaftes	In 100 g Pfirsichsaft waren enthalten:		
			Invertzucker g	Rohrzucker g	Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet g
Früher York-Pfirsich, reif	—	1,045 bei 25° C.	1,92	6,09	0,57
desgl. fast reif	10,96	1,039 bei 25° C.	1,36	4,12	0,53
Crawford-Pfirsich, fast reif	—	1,050 bei 18° C.	2,19	7,02	1,08
desgl. mürb	11,36	1,055 bei 18° C.	1,70	8,94	0,96
desgl. nicht mürb	11,88	1,045 bei 22° C.	1,67	5,92	0,81

Zu zwei Pfirsichproben wurden folgende Mineralbestandtheile bestimmt:

Bezeichnung	In 100 g der Asche des Fruchtfleisches waren enthalten:				
	Kali (K ₂ O) g	Kalk (CaO) g	Magnesia (MgO) g	Eisenoxyd (Fe ₂ O ₃) g	Phosphorsäure (P ₂ O ₅) g
Crawford-Pfirsich, gesund	74,46	2,64	6,29	0,58	16,02
desgl. krank	71,30	4,68	5,49	0,46	18,07

¹⁾ J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 3. Auflage. 1893. 2. 814.

²⁾ Bull. Bussey Instit. 1876. 1. 372.

³⁾ Journ. prakt. Chemie [2]. 1882. 26. 440.

⁴⁾ Neues Repert. Pharm. 1874. 23. 449.

⁵⁾ Landwirtschaftl. Jahrb. 1892. 21. 444.

⁶⁾ Tenth Annual Report of the Board of Control of the State Agricultural Experiment Station at Amherst (Mass.) 1892. Boston 1893, S. 324 und 328.

Für die ganzen Früchte der verschiedenen Pflaumenarten, einschließlich der Kerne, hat J. König¹⁾ aus einem Theile der vorher mitgetheilten Einzel-Analysen die nachstehenden Mittelwerthe berechnet:

Bezeichnung	Zahl der Analysen	Wasser %	Reduzirender Zucker, als Traubenzucker berechnet %	Gesammte Säure, als Weinsäure berechnet %	Eiweiß %	Holzfasern und Kerne %	Mineralbestandtheile %
Zwetschen	4	81,18	6,15	0,85	0,78	5,41	0,71
Anderer blaue Pflaumen	3	84,86	3,56	1,50	0,40	4,34	0,66
Kneffelobst	2	80,28	3,16	0,91	0,41	3,39	0,39
Mirabellen	2	79,42	3,97	0,53	0,38	4,99	0,64
Aprikosen	6	81,22	4,69	1,16	0,49	5,27	0,82
Pflirsche	5	80,03	4,48	0,92	0,65	6,06	0,69

Im Anschlusse an die vorstehenden Analysen der frischen Früchte mögen noch die Ergebnisse der in der Literatur sich findenden Untersuchungen der getrockneten Pflaumenarten mitgetheilt werden. Getrocknete Zwetschen sind schon wiederholt zur Darstellung von Branntwein verwendet worden²⁾.

Bezeichnung	Wasser %	Reduzirender Zucker, als Traubenzucker berechnet %	Gesammte Säure, als Weinsäure berechnet %	Stickstoffsubstantz %	Holzfasern %	Mineralbestandtheile %	Analytiker
Pflaumen	30,03	42,28	1,74	1,31	1,34	1,18	J. Bertram ³⁾
Zwetschen, französische	32,20	48,10	2,50	—	—	—	A. Faißt ⁴⁾
desgl., Württemberger, 1. Qualität	27,90	56,30	3,00	—	—	—	
desgl., Württemberger, 2. Qualität	27,90	47,60	3,90	—	—	—	F. Sestini ⁵⁾
Schwarze Marseiller Pflaumen	31,95	23,28	1,24	—	—	—	
Weisse italienische Pflaumen	33,05	31,95	1,94	—	—	—	J. König und C. Krauch ⁶⁾
Schwarze Pflaumen	42,62	35,91	—	1,93	1,26	1,35	
desgl.	25,09	59,20	2,80	1,34	1,75	1,40	
Mittel	29,30	44,41	2,45	1,53	1,45	1,31	

In getrockneten Zwetschen mit den Steinen fand A. Faißt⁷⁾:

Bezeichnung	Wasser %	Reduzirenden Zucker %	Steine %
Zwetschen von Hohenheim	27,17	30,59	14,73
desgl. von Feuerbach	20,77	31,12	16,33
desgl. von Fellbach	25,00	32,52	18,50
desgl.	28,81	32,51	17,02
desgl.	30,33	33,79	16,71

¹⁾ J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 3. Auflage. 1889. 1. 772, 773, 774.
²⁾ Pharm. Ztg. 1833, S. 92; Pharm. Centralbl. 1833. 4. 352; Dizé und Lobibert, Journ. chim. méd. Juni 1834, S. 331; Pharm. Centralbl. 1834. 5. 604.
³⁾ Landwirtschaftl. Versuchstationen 1876. 19. 401.
⁴⁾ Württemb. Gewerbebl. 1852, S. 135.
⁵⁾ Bull. soc. chim. [2]. 1867. 7. 736.
⁶⁾ J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, Berlin 1889. 1. 779.
⁷⁾ Dingler's polytechn. Journ. 1853. 127. 316.

J. Bertram¹⁾ fand in den getrockneten Pflaumen außerdem kleine Mengen Rohrzucker (0,2 bis 5 %) und Stärke (0,22 %). Der weiße Ueberzug, den man oft auf getrockneten Pflaumen beobachtet, besteht nach M. Heberling²⁾ aus Fruchtzucker (Äbulose), nach S. Ludwig³⁾ aus rechtsdrehender Dextrose. Den Kerngehalt der getrockneten Zwetschen giebt J. König⁴⁾ zu 13,7 bis 16,4 % an.

Ueberschaut man die vorstehenden, ziemlich zahlreichen Untersuchungen von Pflaumenarten, so ist festzustellen, daß sie zwar für die meisten Bestandtheile dieser Obstarten ausreichen; insbesondere sind die Angaben über ihren Gehalt an Wasser und Trockensubstanz, Gesamtsäure, Stickstoffsubstanz und Mineralstoffen durchaus einwandfrei. Indessen gerade über den für die Branntweinbereitung wichtigsten Bestandtheil, den Zucker, geben die vorliegenden Untersuchungen nur zu einem ganz geringen Theil genügende Auskunft; die Mehrzahl derselben ist sogar geeignet, ein ganz falsches Bild von dem Zuckergehalte der Pflaumenarten zu geben. Obwohl Buignet bereits im Jahre 1861 nachgewiesen hatte, daß in allen Pflaumenarten reichliche Mengen Rohrzucker enthalten sind, die den Gehalt an Invertzucker vielfach recht erheblich überschreiten, hat doch die Mehrzahl der späteren Analytiker sich mit der Bestimmung des direkt reduzierenden Zuckers, des Invertzuckers, begnügt, den Rohrzucker aber nicht berücksichtigt oder auch übersehen. So kommt es, daß die meisten in der Literatur sich findenden Angaben über den Gesamtzuckergehalt der Pflaumenarten so niedrig sind und dem süßen Geschmacke der Mehrzahl dieser Obstarten garnicht entsprechen; ein so geringer Zuckergehalt würde die Darstellung von Pflaumenbranntweinen selbst unter den günstigsten Ernteverhältnissen kaum lohnen.

Die Untersuchungen des Verfassers über die Zusammensetzung der Pflaumenäfte werden in einem späteren Abschnitte (S. 76) mitgetheilt werden.

II. Die Darstellung des Zwetschenbranntweines.

Wie alle übrigen Obstbranntweine wird auch der Zwetschenbranntwein fast ausschließlich in kleinen und kleinsten Betrieben dargestellt. Für den Großbetrieb eignet sich dieser landwirthschaftliche Gewerbszweig weniger, weil die Zeit der Erzeugung während des Jahres nur eine beschränkte und der Ernteertrag sehr schwankend ist; für die Branntweinbereitung kommen überdies nur diejenigen Zwetschenmengen in Betracht, die nicht als Rohobst oder in Form von Konserven (getrocknete Zwetschen, Zwetschenmus u. s. w.) besser verwerthet werden können.

Als Produktionsländer des Zwetschenbranntweines und anderer Pflaumenbranntweine sind in erster Linie die österreichisch-ungarischen Kronländer zu nennen; in Südungarn, Syrmien, Slavonien, Bosnien, Dalmatien, Böhmen, Mähren wird ziemlich viel Zwetschenbranntwein gebrannt und ein Theil desselben exportirt. Er führt dort den Namen Schljowizka, aus dem die auch in Deutschland gebräuchlichen Bezeichnungen Skiwowitz, Skiwowitz, Skibowitz, Schljowizka entstanden sind; ein in Dalmatien aus Pfirsichen dargestellter, sehr aromatischer Branntwein wird Maraschino genannt. Auch in Serbien, der Schweiz, Baden, Württemberg, Elsaß-Lothringen und Südfrankreich werden große Mengen Pflaumen auf Branntwein

¹⁾ Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1876. **19.** 401.

²⁾ Gewerbeblatt f. d. Großherzogth. Hessen 1870, S. 116; Dingler's polytechn. Journ. 1870. **197.** 384.

³⁾ Arch. Pharm. [2]. 1870. **143.** 53.

⁴⁾ J. König, A. a. O. 1893. **2.** 814.

verarbeitet. Der Zwetschenbranntwein hat als Gegenstand des Verzehrs im Allgemeinen nur eine örtliche Bedeutung; während der Kirschbranntwein sich als sogenannter Edelbranntwein ein weit verbreitetes Absatzgebiet erobert hat, ist dies bei dem Zwetschenbranntwein weit weniger der Fall, trotzdem er im Preise erheblich niedriger steht.

Ueber die Darstellung des Zwetschenbranntweines liegen in der Literatur nur wenige Mittheilungen vor. In Deutschland, Frankreich und in der Schweiz erfolgt sie im Allgemeinen in derselben Weise wie die des Kirschbranntweines. Die Zwetschen werden mit hölzernen Stampfen oder zwischen den Walzen einer Obst- oder Traubenmühle (Kelter) zerquetscht. Die Maische wird in Bottichen, die theils bedeckt, theils offen sind, der Selbstgährung überlassen; da die zuckerreichen und eiweißarmen Pflaumenmaischen ziemlich schwergährig sind, wird mitunter eine kleine Menge Preßhefe zugesetzt. Die Gährtemperatur beträgt zweckmäßig 15 bis 18° C. Sofern die Fruchtmaische nicht mit einem durchlochtem Boden bedeckt ist, der die festen Bestandtheile (Kerne, Fruchtfleisch, Schalen) der Maische unter der Oberfläche des allmählich austretenden Saftes hält, muß die Maische häufig mit Holzkrücken umgerührt werden, um die Essigsäurebildung in den die Flüssigkeit überragenden Trestern zu verhindern. Die Hauptgährung ist in 8 Tagen bis 4 Wochen beendigt; eine langsame Nachgährung hält noch lange Zeit an.

Die vergohrene Maische unterwirft man nach der Vollendung der Hauptgährung entweder alsbald der Destillation, oder man läßt sie in geschlossenen Fässern noch einige Monate lagern. Im ersteren Falle gewinnt man den gewöhnlichen Zwetschenbranntwein, im letzteren den sogenannten Zwetschenbranntwein-Spätbrand, der sich durch einen stärkeren Fruchtgeschmack und ein feineres Aroma auszeichnen soll. Während sich P. Behrend¹⁾ günstig über den Spätbrand ausspricht, bezeichnen R. Ulbricht und L. von Wagner²⁾ das lange Stehenlassen der Zwetschenmaische als nutzlos, da das Erzeugniß an Feinheit des Geruches und Geschmackes hierdurch nicht gewinnt, und als gefährlich, da die Maische leicht durch Essigstich und Schimmelbildung leiden oder verderben könne.

Die Destillation des Zwetschenbranntweines erfolgt in ebenso primitiver Weise wie die des Kirschbranntweines; dieselben einfachen Apparate, in denen im Sommer der Kirschbranntwein destillirt wird, dienen im Herbst zur Herstellung des Zwetschenbranntweines. Meist wird die Maische über freiem Feuer, nur ausnahmsweise mit Dampf abdestillirt. Um das Anbrennen der Maische zu vermeiden, muß diese während des Anwärmens tüchtig durchgerührt werden, wodurch nicht unbeträchtliche Mengen Alkohol und Buketstoffe verloren gehen. Gegen das Ende der Destillation brennt die dicke, mit Zwetschenkernen durchsetzte Fruchtmaische meist an, wodurch das Destillat trübe wird; es ist daher gewöhnlich eine zweite Destillation, die sogenannte Läuterung, nothwendig. Ist der erzielte Branntwein zu alkoholreich, so wird er, dem Geschmacke der Abnehmer entsprechend, mit Wasser auf den gewünschten Alkoholgehalt verdünnt; da hierzu gewöhnlich Brunnenwasser verwendet wird, gelangen auf diese Weise kleine Mengen der festen, Wasserbestandtheile, insbesondere Kalksalze und mitunter auch Chloride, in den Zwetschenbranntwein. Auch organische feste Bestandtheile gelangen bei

¹⁾ P. Behrend, Kurzgefaßte Anleitung zum praktischen Brennerbetrieb. Stuttgart 1888, bei Eugen Ulmer.

²⁾ R. Ulbricht und L. von Wagner, Handbuch der Spiritusfabrikation. Weimar 1888, bei Bernhard Friedrich Voigt. S. 240.

der Destillation der Zwetschenmaische in das Destillat. Die Maische siedet unter starkem Schäumen und Blasenwerfen, so daß kleine Theilchen derselben durch den Dampf mit übergerissen werden¹⁾. Aus diesem Grunde hinterlassen die Zwetschenbranntweine beim Eindampfen auf dem Wasserbade fast stets einen geringen Rückstand, der beim Erhitzen verkohlt und kleine Mengen einer kalkhaltigen Asche hinterläßt.

Die Kühlröhre bezw. Kühlschlange, in der sich die Branntweindämpfe verdichten und durch die der flüssige Branntwein abfließt, besteht aus Kupfer. Da jeder Zwetschenbranntwein zu Folge seiner Darstellung kleinere oder größere Mengen Essigsäure und andere Säuren enthält, ist somit die Möglichkeit gegeben, daß derselbe mehr oder weniger kupferhaltig wird. Zwar greift die Essigsäure blankes, metallisches Kupfer in der Kälte nicht an; sobald sich aber an der Oberfläche der nur zeitweise benutzten, der Reinigung nur schwer zugänglichen Kühlschlangen unter dem Einflusse von Luft, Wasser und Kohlenensäure basisch kohlensaures Kupferoxyd gebildet hat, wird dieses von der hindurchfließenden Essigsäure gelöst. In dieser Beziehung liegen indessen die Verhältnisse bei dem Zwetschenbranntweine erheblich günstiger als beim Kirschbranntweine. Wenn nämlich letzterer destillirt wird, stehen die Apparate meist viele Monate unbenutzt, so daß reiche Gelegenheit zur Grünspanbildung in der Kühlröhre gegeben ist; nach G. Brigel²⁾ ist das erste Kirschbranntweindestillat der „Kampagne“ in Folge seines Kupferreichtums oft ganz grün gefärbt. Durch den Kirschbranntwein findet gewissermaßen eine Reinigung der Kühlröhre von Kupferosalzen statt, so daß die Röhre zu der Zeit, wo der Zwetschenbranntwein destillirt wird, eine ziemlich blanke Oberfläche hat. Der Zwetschenbranntwein enthält daher meist nur kleine Mengen Kupfer oder ist ganz frei von dieser Verunreinigung.

Von Bedeutung für die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines ist die Frage, ob bei der Herstellung desselben die Steine (Kerne) in der Maische verbleiben und ob sie ganz oder zum Theil zertrümmert werden oder ganz unverlezt bleiben. Wie bei den Kirschen ist auch in den Samen sämmtlicher Pflaumenarten Amygdalin enthalten, das unter dem Einflusse gewisser Enzyme, insbesondere des ebenfalls in den Samen sich findenden Emulsins, sowie durch die Einwirkung verdünnter Säuren in Dextrose, Benzaldehyd und Blausäure zerfällt. Eine wie große Menge Blausäure aus Zwetschenkernen entstehen kann, ergibt sich aus den Versuchen von J. B. Enz³⁾, der die Herstellung eines Zwetschenkernwassers (Aqua nucleorum Pruni domesticae) als billigen Ersatz für Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser vorschlug. Falls daher die Zwetschen mit den Kernen vergohren werden, ist somit die Möglichkeit gegeben, daß in der Maische Benzaldehyd und Blausäure gebildet werden, die bei der Destillation in den fertigen Zwetschenbranntwein gelangen.

Während die Mehrzahl der Lehrbücher keinen Zweifel darüber zuläßt, daß die Zwetschenmaischen mitsammt den Kernen der Gährung unterworfen werden (in dem Handbuche von R. Ulbricht und L. von Wagner⁴⁾ wird sogar an zwei Stellen unmittelbar hierauf Bezug genommen), giebt G. Brigel⁵⁾ ausdrücklich an, daß die Zwetschen vor der Vergährung voll-

¹⁾ J. Neßler, Arch. Pharm. 1881. 219. 162; J. Neßler und M. Barth, Zeitschr. analyt. Chemie 1883. 22. 35.

²⁾ Neues Repert. f. Pharm. 1873. 22. 297.

³⁾ Vierteljahresschr. prakt. Pharm. 1863. 12. 67.

⁴⁾ R. Ulbricht und L. von Wagner, Handbuch der Spiritusfabrikation. Weimar 1888, S. 239 u. 321.

⁵⁾ Neues Repert. f. Pharm. 1873. 22. 397.

ständig von den Kernen befreit würden. Dieser Angabe muß widersprochen werden. Wenn auch hier und da vielleicht die Zwetschen vor der Verarbeitung vollständig entfernt werden mögen, so findet dies doch im Allgemeinen sicher nicht statt; diese Arbeit wäre viel zu mühsam und mit Kosten verknüpft, die die Zwetschenbrennerei unrentabel machen würden. Bei zahlreichen Umfragen, die der Verfasser bei Zwetschenbrennern in verschiedenen Theilen des badischen und württembergischen Schwarzwaldes veranstaltet hat, wurde ihm übereinstimmend mitgetheilt, daß die Zwetschenmaischen stets mitsammt den Kernen vergohren werden. Auf das Zertrümmern der Zwetschenkerne wird meist kein Werth gelegt und mit Absicht geschieht dies nicht; doch wurde es als nicht ausgeschlossen bezeichnet, daß beim Zerstampfen der Früchte einzelne Kerne mit zerquetscht werden. In einer größeren Menge Zwetschenmaische, die dem Gesundheitsamte aus Elsaß-Lothringen zugesandt war, fanden sich zwar zahlreiche Zwetschenkerne, aber fast alle in unverletztem Zustande; nur ganz vereinzelt beobachtete man zerquetschte Kerne.

Fast noch primitiver als in Deutschland wird der Zwetschenbranntwein in den slavischen Ländern Oesterreich-Ungarns hergestellt. M. Petrowitsch¹⁾ theilt hierüber Folgendes mit: „Der bedeutende Säuregehalt bei den meisten Zwetschenbranntweinen hat in der Behandlung der Maische seine Ursache. Die Gährung der Zwetschen wird in offenen Gefäßen sich selbst überlassen und dauert ziemlich lange, da Eiweißstoffe nicht hinlänglich vorhanden sind, um stürmische Gährung zu veranlassen. Essigsäurebildung kann unter solchen Umständen nicht ausbleiben. Bei der Destillation giebt dieselbe dann sehr leicht Veranlassung zur Bildung löslicher Kupfersalze, von denen man Spuren in vielen Proben antrifft. In Bosnien und Slavonien hält man nur die Maische, nicht aber den Branntwein vorrätzig, sondern derselbe wird kurz vor dem Gebrauch — gewöhnlich vor großen Festtagen — in voraussichtlich erforderlicher Menge in einheimischen kleinen Apparaten gebrannt. Alle bosnischen Branntweine, die untersucht wurden, hatten deutlichen Rauchgeschmack. Aber auch in Südungarn sind die Brennapparate zumeist von primitiver Form. Nur ausnahmsweise wird die Destillation wiederholt, Regel ist es, daß gleich das erste Destillat als Branntwein verkauft und genossen wird. Man hat es also eigentlich mit Lutter zu thun, und darin findet der verhältnißmäßig geringe und in weiten Grenzen schwankende Alkoholgehalt seine Erklärung. Wenn die Destillation ihren Anfang nimmt, so achtet man auf die Art des Abtröpfelns, da dieselbe von Einfluß auf die Qualität des Getränkes ist. Je schneller die Tropfen sich folgen, desto mehr Säure kommt in den Branntwein hinein, doch auch zu langsam darf es nicht geschehen, sondern es muß immer ein gewisses Maas sein, welches die Praktiker beflissen sind, einzuhalten. Die überdestillirenden Tropfen fallen zuerst in eine untergestellte Nußschale und aus dieser erst in das Auffanggefäß. Einige Zeit nach Beginn der Destillation ist die Nußschale ganz mit Schaum bedeckt, und das Destillat wird so lange aufgefangen, als dieser Schaum nicht verschwindet. Dies ist der Zeitpunkt zum Abbrechen. Ein anderer Prober ist nicht gebräuchlich.“

III. Frühere Untersuchungen über die Vergährung von Zwetschen- und anderen Pflaumen-Maischen.

Die Vergährung der Zwetschenmaischen ist bisher selten an der Hand der chemischen Untersuchung verfolgt worden; nur J. Boussingault²⁾ hat sich eingehend mit dieser Aufgabe

¹⁾ Ztschr. analyt. Chemie 1886. 25. 196.

²⁾ Annal. chim. phys. [4] 1866. 8. 210.

befast. Seine ersten Versuche führte Boussingault mit den kleinen, süßen, gelben Mirabellen aus. 9,650 kg von den Kernen befreite, vollständig reife Mirabellen wurden, ohne sie zu zerquetschen, in eine Glasflasche gebracht und diese soweit geschlossen, daß zum Entweichen der bei der Gährung entstehenden Kohlensäure nur eine enge Oeffnung verblieb. Es sammelte sich bald in der Flasche eine hellgelbe Flüssigkeit, die sich allmählich vermehrte; nach 22 Tagen war die Gährung, die bei 20—24° C. verlief, der Hauptsache nach beendet. Die Maische hatte einen weinigen Geruch mit charakteristischem Mirabellenaroma. Das Gewicht der vergohrenen Maische betrug 9,130 kg; durch Abtropfenlassen wurden 5,660 kg eines gelben Saftes und 3,470 kg noch sehr saftreiche Trester gewonnen. Beide Theile, sowie auch die zu dem Versuche benutzten frischen Mirabellen wurden chemisch untersucht. Während der Saft ohne Weiteres verwandt wurde, wurden je 200 g der frischen Mirabellen und der safthaltigen Trester wiederholt mit Wasser zerrieben und durch ein Tuch abgepreßt, bis die Flüssigkeit ein Liter betrug. Die Untersuchung wurde nach folgenden Verfahren ausgeführt:

1. Der reduzirende Zucker wurde mit Fehling'scher Lösung titirt. Während sich das Verfahren bei den frischen Fruchtsäften gut bewährte, war bei den vergohrenen Säften in Folge des Auftretens einer grünlich-gelben Farbe die Endreaktion schwer zu erkennen und unsicher. Um diesen Uebelstand zu vermindern oder zu beseitigen, wurden die Flüssigkeiten einige Augenblicke mit 2—3 cem Salzsäure gekocht. Boussingault bezeichnet den reduzirenden Zucker der Pflaumen als Glykose (Traubenzucker), berechnet ihn jedoch richtig als Invertzucker; die Fehling'sche Lösung wurde nämlich auf invertirten Rohrzucker eingestellt.
2. Bestimmung des Rohrzuckers. Die Bestimmung des reduzirenden Zuckers in den Mirabellen führte zu verhältnißmäßig niedrigen Werthen, die vermuthen ließen, es sei noch eine andere Zuckerart vorhanden (Rohrzucker), die auf Fehling'sche Lösung nicht einwirke. Boussingault bestimmte daher auch den Rohrzucker, indem er die frischen Säfte mit einigen Prozent Salzsäure kochte und alsdann den Invertzuckergehalt ermittelte. Von dem gesammten, nach der Inversion gefundenen Invertzucker wurde der ursprünglich vorhandene, vor der Inversion ermittelte Invertzucker abgezogen und der Unterschied durch Multiplikation mit 0,95 auf Rohrzucker berechnet.
3. Die Säure wurde mit Kalkwasser titirt, das auf Schwefelsäure von bekanntem Gehalte eingestellt war. Die vergohrenen Säfte wurden vorher zur Vertreibung der Kohlensäure 10 bis 15 Minuten gekocht; die flüchtigen Fettsäuren sollen dabei nicht merklich verflüchtigt werden. Anfangs verwandte Boussingault als Indikator Lackmuskintur, später, da er bei gefärbten Säften auf Schwierigkeiten stieß, Lackmuspapier. Die freie Säure der Früchte berechnete er auf Schwefelsäurehydrat $H_2SO_4 = 98$; im Folgenden sind diese Werthe durch Multiplikation mit $\frac{134}{98} = 1,367$ auf Aepfelsäure $C_4H_6O_5 = 134$ umgerechnet worden.
4. Bestimmung des Ammoniak's. 100 cem Saft wurden mit 200 cem von Ammoniak freiem Wasser verdünnt, zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht, mit 1 bis 2 g gebrannter Magnesia versetzt, das Ammoniak abdestillirt und titirt.
5. Zur Bestimmung des Alkohols wurden von 300 cem vergohrenem Frucht-

saft 100 cem abdestillirt und im Destillate der Alkohol mit Hülfe eines Alkoholometers ermittelt. Boussingault nimmt an, daß er wahrscheinlich stets etwas zu wenig Alkohol gefunden habe, da mit den ersten 100 cem Destillat nicht aller Alkohol übergegangen sei.

Das Ergebnis der Untersuchungen war folgendes. In den 9,65 kg frischen Mirabellen waren enthalten: 825,56 g Invertzucker, 796,99 g Rohrzucker, 39,59 g Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet, und 0,320 g Ammoniak. Der Rohrzucker wird vor der Gährung durch das Invertin der Hefe invertirt, kommt daher als Invertzucker zur Geltung. 796,99 g Rohrzucker liefern $\frac{796,99}{0,95} = 838,97$ g Invertzucker; der Gesamt-Invertzuckerwerth der 9,65 kg Mirabellen ist somit gleich $825,56 + 838,97 = 1664,53$ g. Die vergohrene Maische (Saft und Trester zusammen) wog 9,13 kg und enthielt 98,05 g Invertzucker, 380,61 g Alkohol, 108,29 g Säure, als Apfelsäure berechnet, und 0,034 g Ammoniak. Es hat somit das Gewicht der Maische um 520 g, der Invertzuckerwerth um 1566,48 g und der Ammoniakgehalt um 0,286 g abgenommen, dagegen der Säuregehalt um 68,70 g zugenommen; ferner sind durch die Gährung 380,61 g Alkohol entstanden.

Bemerkenswerth an diesem Ergebnisse ist die geringe Ausbeute an Alkohol und die starke Vermehrung der Säure. Die 1566,48 g Invertzucker, die bei der Gährung verschwinden, sollten nach der Theorie etwa 800 g Alkohol liefern, statt der wirklich gewonnenen 380,61 g. Boussingault kommt daher zu der Annahme, in den Mirabellen sei nicht Rohrzucker, sondern ein anderes Kohlenhydrat enthalten, das nicht reduzierend wirke und nicht vergährbar sei, aber durch Salzsäure in reduzierenden Zucker umgewandelt werde. Berücksichtigt man nur den als solchen vorhandenen Invertzucker (825,55 g), so sind davon 727,50 g oder 94,1 Prozent vergohren und lieferten 380,61 g Alkohol, während nach der Theorie 372 g entstehen sollten. Auch die starke Säurevermehrung vermochte Boussingault nicht zu erklären; es war weder Milchsäure- noch Essigsäuregährung nachweisbar.

Zur Aufklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens der Mirabellen bei der Gährung führte Boussingault¹⁾ im folgenden Jahre neue diesbezügliche Versuche aus. 2419,8 g Mirabellen ohne Steine wurden, ohne sie zu zerstampfen, in eine Glasflasche gebracht, die mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen wurde; durch die Bohrung führte ein zweimal gebogenes Rohr, dessen freies Ende in Quecksilber tauchte, so daß die bei der Gährung entstehende Kohlensäure entweichen konnte, die Maische aber von der Luft vollständig abgeschlossen war. Die Gährung dauerte 20 Tage. Die vergohrene Maische wog 2251,5 g und bestand aus 1214,7 g abgetropfter Flüssigkeit und 1036,8 g safthaltigen Trestern. Die chemische Untersuchung der 2419,8 g Mirabellen ergab einen Gehalt von 225,79 g Invertzucker, 193,07 g Rohrzucker und 26,26 g Säure, als Apfelsäure berechnet; der Invertzuckerwerth der Mirabellen ist gleich $225,79 + \frac{193,07}{0,95} = 429,03$ g. In den 2251,5 g der vergohrenen Mirabellenmaische waren 47,86 g Invertzucker, 18,58 g Säure, als Apfelsäure berechnet, und 137,93 g Alkohol enthalten. Bei der Gährung sind somit 381,17 g Invertzucker und 7,68 g Säure verschwunden und 137,93 g Alkohol entstanden. Die vergohrenen 381,17 g Invertzucker sollten nach der Theorie nahezu 195 g Alkohol liefern statt der 137,93 g, die in

¹⁾ Annal. chim. phys. [4] 1867. 11. 434.

Wirklichkeit gefunden wurden (71 Prozent der theoretischen Alkoholausbeute). Die Säure hat bei diesem Versuche um 22 Prozent abgenommen; bei dem ersten Versuche war offenbar der Zutritt der Luft die Ursache der Säurevermehrung.

Wiederum hatte sich somit ergeben, daß die Mirabellen ein nicht vergärendes und nicht reduzierendes Kohlenhydrat enthalten, das durch Salzsäure in reduzierenden Zucker übergeführt wird. Boussingault bewies dies dadurch, daß er sowohl in dem flüssigen als auch in dem festen (Trestler-) Theile der vergohrenen Mirabellenmaische den Invertzucker direkt und nach der Inversion durch Erhitzen mit 4 Prozent Salzsäure bestimmte. Er fand:

	Invertzucker direkt	Invertzucker nach dem Kochen mit Salzsäure
in 1 kg des flüssigen Theiles der vergohrenen Maische	18,78 g	30,94 g
in 1 kg der safthaltigen Trestler der vergohrenen Maische	24,17 g	39,81 g

Aber selbst wenn man diese Menge eines unvergärbaren Kohlenhydrates in Rechnung zieht, ist die aus dem vergärbaren Zucker der Mirabellen erzielte Ausbeute noch schlecht; sie beträgt nur 78 Prozent der theoretischen Ausbeute. Durch diese Versuche ist gleichzeitig bewiesen, daß in den Mirabellen neben Invertzucker und dem nicht vergärbaren Kohlenhydrat auch noch Rohrzucker enthalten ist; denn es wurde erheblich mehr Alkohol erzeugt, als aus dem vorhandenen Invertzucker entstehen kann.

Weiter führte Boussingault Gährversuche mit Zwetschen aus. 6639,6 g Zwetschen ohne Steine wurden in einer Glasflasche der Gährung unterworfen, die 26 Tage dauerte; wie bei dem vorigen Versuche wurde auch hier die Luft abgesehlossen. Die vergohrene Maische wog 6220,5 g und bestand aus 3989,3 g Saft und 2231,2 g safthaltigen Trestern. Die 6639,6 g frische Zwetschen enthielten 505,54 g Invertzucker, 300,71 g Rohrzucker und 64,26 g Säure, als Apfelsäure berechnet; der Gesamt-Invertzuckerwerth der Zwetschen betrug 823,60 g. Die 6220,5 g vergohrene Zwetschenmaische enthielten 42,29 g Invertzucker, 22,70 g Rohrzucker, d. h. nach der Inversion reduzierenden Zucker, als Rohrzucker berechnet, 50,18 g Säure, als Apfelsäure berechnet, und 351,85 g Alkohol; der Invertzuckerwerth der vergohrenen Maische beträgt 66,19 g. Es hat sich somit das absolute Gewicht der Maische durch das Vergähren um 419,1 g, der Invertzuckergehalt um 757,41 g und der Säuregehalt um 14,08 g vermindert; neu entstanden sind 351,85 g Alkohol. Hier ist die Alkoholausbeute recht gut; sie beträgt 91 Prozent der Menge, die aus dem verschwundenen Invertzucker theoretisch entstehen kann.

Noch günstiger war die Alkoholausbeute bei der Gährung von reinem Zwetschensaft. Die Zwetschen wurden zerstampft und der Saft durch ein Tuch filtrirt; derselbe war röthlich, schwach trübe und hatte die Dichte 1,068 bei 15,7° C. 800 cem (gleich 854,40 g) des Saftes wurden in ähnlicher Weise wie bei dem vorigen Versuche 24 Tage der Gährung unterworfen. Der vergohrene Saft war klar, rubinroth, von wenigem Geruch und hatte nur wenig Bodensatz abgesetzt; sein Volumen betrug 787 cem, sein Gewicht 808,25 g, seine Dichte 1,027 bei 15° C. In dem gesammten frischen Zwetschensaft (854,40 g) waren 61,31 g Invertzucker, 43,60 g Rohrzucker und 8,50 g Gesamtsäure, als Apfelsäure berechnet, enthalten; der Gesamt-Invertzuckerwerth des frischen Saftes beträgt 107,21 g. Die 808,25 g des vergohrenen Saftes enthielten 4,69 g Invertzucker, 3,58 g nach der Inversion

reduzirenden Zucker, als Rohrzucker berechnet, 5,40 g Säure, als Apfelsäure berechnet, und 47,64 g Alkohol; der Gesamt-Invertzuckerwerth des vergohrenen Saftes beträgt 8,27 g. Es sind somit bei der Gährung 98,94 g Invertzucker und 3,10 g Säure verschwunden und 47,64 g Alkohol entstanden, d. h. 94 Prozent der Alkoholmenge, die aus den vergohrenen 98,94 g Invertzucker nach der Theorie entstehen kann.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß auch die Zwetschen ein nicht reduzirendes, unvergährbares Kohlenhydrat enthalten, das durch Salzsäure in reduzirenden Zucker übergeführt wird. Seine Menge ist aber viel geringer als in den Mirabellen. Bouffingault fügt hinzu, daß auf Zusatz von Alkohol zur vergohrenen Zwetschenmaische ein Niederschlag entsteht. Auch in der Zwetschenmaische sind kleine Mengen des reduzirenden Zuckers (Invertzuckers) der Gährung entgangen, aber weniger als in der Mirabellenmaische.

Um einen Vergleich mit den an späterer Stelle (S. 70) mitgetheilten Gährversuchen des Verfassers zu ermöglichen, sind in dem folgenden Täfelchen die Ergebnisse der Gährversuche von Bouffingault, auf 100 Gewichtstheile Maische berechnet, zusammengestellt.

B e z e i c h n u n g	In 100 g Fruchtmaische sind enthalten:				Dichte des Saftes
	Direkt reduzi- render Zucker, als Invert- zucker berech. n.	Nach der In- version reduz. Zucker, als Rohrzucker ber.	Säure, als Apfelsäure berechnet	A l k o h o l	
	g	g	g	g	
Mirabellen ohne Steine, unvergohren	8,56	8,23	0,41	—	—
desgl., vergohren	1,07	—	1,19	4,17	—
Mirabellen ohne Steine, unvergohren	9,33	7,98	1,09	—	—
desgl., vergohren	2,13	1,31	0,83	6,13	—
Zwetschen ohne Steine, unvergohren	7,62	4,53	0,97	—	—
desgl., vergohren	0,68	0,36	0,81	5,66	—
Zwetschensaft, unvergohren	7,18	5,10	1,00	—	1,068 bei 15,7° C.
desgl., vergohren	0,58	0,44	0,67	5,89	1,027 bei 15° C.

Sonstige Versuche über die Vergährung der Pflaumen sind bisher nicht ausgeführt worden. Josef Versch¹⁾ giebt an, frischer Zwetschensaft zeige 16 bis 19 Saccharometergrade, entsprechend einer Dichte von 1,066 bis 1,079 bei 17,5° C., vergohrener Zwetschensaft 5 Saccharometergrade, entsprechend der Dichte 1,020 bei 17,5° C. Nach P. Behrend²⁾ kann der Extraktgehalt der frischen Zwetschenmaische bis zu 22 Saccharometergraden (Dichte gleich 1,092 bei 17,5° C.) steigen.

IV. Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines.

In großem Maßstabe unternommene Untersuchungen des Zwetschenbranntweines behufs Feststellung der Art und Menge seiner Nebenbestandtheile, der sogenannten alkoholischen Verunreinigungen, sind bisher noch nicht ausgeführt worden. Auch im Kleinen ist er nur selten Gegenstand der Untersuchung gewesen, so daß über seine chemische Zusammensetzung nur Weniges

¹⁾ Josef Versch, Gährungs-Chemie für Praktiker. Vierter Theil: Die Spiritusfabrikation und Pressheferebereitung. Berlin bei Paul Parey. 1881, S. 265.

²⁾ P. Behrend, Kurzgefaßte Anleitung zum praktischen Brennereibetrieb. Stuttgart 1885 bei Eug. Ulmer.

bekannt ist. An Anhaltspunkten dafür, welcher Art die Nebenbestandtheile des Zwetschenbranntweines sein werden, fehlt es indessen nicht. Von vornherein ist eine gewisse Analogie zwischen dem Zwetschenbranntweine und dem Kirschbranntweine nicht zu verkennen. Die Rohstoffe zu ihrer Herstellung, die Kirschen und die Pflaumen, sind beides Steinfrüchte, die der Familie der Prunus-Arten angehören, also nahe verwandt sind; ihre Zusammensetzung ist qualitativ nahezu gleich, und nur die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile weichen theilweise von einander ab. Die Art der Herstellung beider Branntweinarten ist genau die gleiche; sie werden beide unter Verwendung derselben Gährbottiche und Destillationsapparate von denselben Brennern dargestellt. Man wird daher bei der Untersuchung des Zwetschenbranntweines im Wesentlichen auf dieselben Nebenbestandtheile Rücksicht zu nehmen haben, die in dem Kirschbranntweine festgestellt worden sind. Da die Zwetschen zusammen mit den amygdalinhaltigen Kernen der Gährung unterworfen werden, war, trotz gegentheiligter Angaben früherer Forscher, insbesondere auch die Anwesenheit der Zersetzungsprodukte des Amygdalins, des Benzaldehyds und der Blausäure, sowie des Oxydationsproduktes des Benzaldehydes, der Benzoesäure, zu vermuthen.

A. Ergebnisse der in großem Maßstabe ausgeführten Untersuchungen des Verfassers über die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines.

Die in großem Maßstabe ausgeführten Untersuchungen erstrecken sich auf zwei verschiedene Sorten von Zwetschenbranntwein, auf gewöhnlichen Zwetschenbranntwein und auf sogenannten Spätbrand. Der gewöhnliche Zwetschenbranntwein war durch Destillation der „weingaren“ Zwetschenmaische kurz nach Beendigung der Hauptgährung gewonnen worden. Zur Herstellung des Zwetschenbranntwein-Spätbrandes war das Gährfaß nach Beendigung der Hauptgährung möglichst fest zugeschlagen und etwa ein halbes Jahr stehen gelassen worden; erst nach Ablauf dieser Zeit wurde zur Destillation der Maische geschritten. Beide Branntweinarten waren in Elsaß-Lothringen hergestellt und auf Ansuchen des Gesundheitsamtes in liebenswürdigster Weise von dem Direktor der Kaiserlichen landwirthschaftlichen Versuchsstation für Elsaß-Lothringen in Colmar, früher in Rufach, Herrn Professor Dr. M. Barth, bei den Produzenten selbst entnommen worden; die Reinheit und Unverfälschtheit der Proben darf daher als sichergestellt angesehen werden. Die Proben wurden absichtlich nicht bei einem einzelnen großen Brenner, sondern bei einer ganzen Reihe von Brennern aufgekauft, um eine möglichst gute Durchschnittsprobe des in Elsaß-Lothringen hergestellten Zwetschenbranntweines zu erhalten; da die bäuerlichen Kleinbrenner die Hauptmenge des Zwetschenbranntweines erzeugen, wurden die kleinen Betriebe bei der Entnahme der Proben vorzugsweise berücksichtigt. Die einzelnen Proben wurden dann zusammengemischt und in großen Korbfaschen an das Gesundheitsamt geschickt. Von dem gewöhnlichen Zwetschenbranntweine wurde eine besonders große Menge (184 Liter) beschafft, da ein Theil desselben nicht der fraktionirten Destillation unterworfen werden, sondern zu besonderen Untersuchungen dienen sollte, welche die Beantwortung einiger im Laufe der Untersuchungen über den Kirschbranntwein aufgetauchter Fragen zum Zwecke hatten.

1. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Zwetschenbranntweines.

Der Zwetschenbranntwein war wasserhell und hatte den eigenartigen Geruch und Geschmack dieses Branntweines. Seine Dichte bei 15° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, war $d \left(\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{ C.} \right) = 0,9378$. Zur Bestimmung des Alkohols wurde der Branntwein mit Kali

destillirt und die Dichte des Destillates mit Hilfe des Dichtefläschchens ermittelt; dieselbe betrug $d \left(\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} \text{C.} \right) = 0,9377$; der Branntwein enthielt somit 41,01 Gewichtsprozent oder 48,42 Maßprozent Alkohol oder 38,43 g Alkohol in 100 cem.

Die fraktionirte Destillation des Zwetschenbranntweines erfolgte mit Zustimmung des Herrn Geheimen Regierungsraths Professor Dr. M. Delbrück mit Hilfe des früher¹⁾ beschriebenen Rektifikationsapparates des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland; sie wurde in derselben Weise wie bei der Untersuchung des Kirschbranntweines geleitet. Der Vorlauf war klar und hatte einen starken Geruch nach Aldehyd und später nach Essigäther und anderen Aethern; die Reaction war neutral oder im Anfange ganz schwach sauer. Man prüfte von Zeit zu Zeit kleine Mengen des Destillates mit *m*-Phenylendiaminchlorhydrat²⁾ und durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung³⁾ auf Aldehyd und mit Guajaktinktur und verdünnter Kupfersulfatlösung⁴⁾ auf Blausäure; ferner schichtete man kleine Mengen des Destillates mit konzentrirter Schwefelsäure und beobachtete die entstehenden Zonenreaktionen der Vorlaufprodukte. Sobald diese sich nicht mehr zeigten und der Geruch des Destillates rein geworden war, wurde die Vorlage gewechselt und der nunmehr überdestillirende hochprozentige, reine Alkohol gesondert aufgefangen; schon hierbei konnte man feststellen, daß der Zwetschenbranntwein erheblich reicher an Vorlaufbestandtheilen war als die untersuchten Kirschbranntweinproben. Auch der reine Alkohol wurde im späteren Verlaufe der Destillation von Zeit zu Zeit mit konzentrirter Schwefelsäure geprüft.

Sobald der Alkoholgehalt des Destillates nach Maßgabe der Ableseung an dem in dem Abflußrohre schwimmenden Alkoholometer schwächer zu werden begann und beim Schichten des Destillates mit konzentrirter Schwefelsäure eine schwache gelbliche Farbenreaktion eintrat, wurde die Vorlage abermals gewechselt; alsbald machte sich auch bereits ein fremder Geruch des Alkohols bemerkbar, der immer stärker wurde. Der Alkoholgehalt des Destillates sank dann langsam bis auf etwa 90 Volumprozent; man wechselte hier wieder die Vorlage und bezeichnete diesen Theil des Destillates als „ersten Nachlauf“. Nunmehr sank der Alkoholgehalt des Destillates sehr rasch, die Flüssigkeit wurde trübe und es schwammen große Deltropfen an ihrer Oberfläche, während der Alkoholgehalt bis auf Null herabging; schon beim Beginne des Trübwerdens des Destillates wurde der Wasserzufluß zu der Dephlegmationsvorrichtung des Destillirapparates abgestellt.

Dieser „zweite Nachlauf“, der die größte Menge der Nachlaufbestandtheile des Zwetschenbranntweines enthielt, hatte einen starken Geruch, aus dem man deutlich die Gegenwart von Benzaldehyd, höheren Fettsäureestern und Amylalkohol erkennen konnte; die Menge der Nachlaufbestandtheile war erheblich größer als bei dem Kirschbranntweine. Nachdem dieser Geruch verschwunden war, trat ein solcher nach höheren Fettsäuren und nach getrockneten Pflaumen auf, während an der Oberfläche der weniger getrübbten, stark sauren Flüssigkeit kleine Fettsfitterchen schwammen. Man wechselte in diesem Augenblicke die Vorlage und setzte die Destillation fort, bis der gesammte Inhalt der Blase übergetrieben war. Nach dem Erkalten der Blase wurde sie mit Wasser beschickt und dieses ebenfalls überdestillirt, um mit den Wasserdämpfen alle noch in der Destillirkolonne verbliebenen flüchtigen Bestandtheile in die

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. **11.** 300.

²⁾ Zeitschr. Spiritusindustrie [2]. 1886. **9.** 519.

³⁾ Compt. rend. 1867. **64.** 182.

⁴⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1869. **8.** 67.

Destillirvorlage überzuführen. Die ganzen letzten Destillate wurden als „dritter Nachlauf“ bezeichnet.

Der Vorlauf und der „erste Nachlauf“ wurden noch mehrmals fraktionirt und aus ihnen noch erhebliche Mengen reinen Alkohols abgetrennt. Man erhielt so einen ziemlich konzentrirten Vorlauf, eine verhältnißmäßig kleine Menge sehr alkoholreichen „ersten Nachlauf“, einen alkoholarmen, trüben „zweiten Nachlauf“, auf dessen Oberfläche die Mehrzahl der Nachlaufbestandtheile in der Form einer öligen Schicht schwamm, und einen alkoholfreien, stark sauren und sehr umfangreichen „dritten Nachlauf“. Diese Flüssigkeiten wurden im Laboratorium weiter verarbeitet.

a. Untersuchung des Vorlaufes des Zwetschenbranntweines.

Der Vorlauf des Zwetschenbranntweines wurde noch mehrere Male der fraktionirten Destillation unter Verwendung eines stark dephlegmirenden Destillationsaufsatzes unterworfen und dadurch ein Theil des Alkohols entfernt. Der konzentrirte Vorlauf, der schwach sauer reagirte, wurde mit Kalilauge ganz schwach alkalisch gemacht und destillirt. Im Rückstande hinterblieb fast reines Cyankalium mit nur geringen Spuren anderer Säuren. Man säuerte den Destillationsrückstand mit Weinsäure an, destillirte die frei gemachte Blausäure ab und leitete die Dämpfe in eine Lösung von Silbernitrat, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das abgetrennte Cyansilber wurde abfiltrirt, ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Die Analyse des Silberfalzes erfolgte durch Glühen einer abgewogenen Menge im Porzellantiegel und Wägung des metallischen Silbers.

0,4288 g	Silberfalz	hinterließen	beim Glühen	0,3462 g	metallisches Silber.
0,3761 g	"	"	"	0,3040 g	"
			gefunden		berechnet für
			I	II	Cyanfilber (AgCN)
	Prozente Silber		80,74	80,83	80,56.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen entstand aus dem Silberfalz Cyangas, das man an der charakteristischen Flamme, mit der es brannte, erkannte. Das Silberfalz bestand somit aus Cyanfilber.

Die von dem Cyankalium abdestillirte Flüssigkeit, die alkalisch reagirte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure ganz schwach sauer gemacht und destillirt. Die im Rückstande verbliebenen schwefelsauren Salze der im Vorlaufe des Zwetschenbranntweines enthaltenen Basen wurden mit Kalilauge frei gemacht, destillirt und die Dämpfe in eine abgemessene Menge $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure geleitet. Der Ueberschuß der vorgelegten Schwefelsäure wurde mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali zurücktitrirt und auf diese Weise die Gesamtmenge der Basen festgestellt. Die titrirte Flüssigkeit wurde mit Alkali versetzt, destillirt und das Destillat in $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure geleitet; die salzsauren Salze der Basen wurden eingedampft und dann vollständig eingetrocknet. Es hinterblieb eine schwachgelbliche Salzmasse, die in konzentrirter Lösung mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, aus mikroskopisch kleinen Oktaedern bestehenden Niederschlag gab.

Zur näheren Untersuchung wurden 0,2516 g des Salzes in Wasser gelöst und nach Zusatz von chlorfreier Kalilauge destillirt. Das Destillat wurde in einen abgemessenen Raumtheil $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure geleitet und die überschüssige Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali zurücktitrirt. Die Basen aus 0,2516 g des Salzes gebrauchten 54,5 cem $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure zur Neutralisation. In dem Destillationsrückstande wurde nach dem Anäuern mit Salpetersäure die Salzsäure gewichtsanalytisch mit Silbernitrat bestimmt; man erhielt aus

den 0,2516 g Salz 0,6325 g Chlor Silber, entsprechend einem Chlorgehalte von 62,17 Prozent. 0,1868 g des trockenen Platindoppelsalzes hinterließen beim Glühen 0,0809 g metallisches Platin, d. h. 43,31 Prozent.

Aus diesen Analyseergebnissen folgt, daß die in dem Vorlaufe des Zwetschenbranntweines enthaltenen basischen Körper größtentheils aus Ammoniak bestehen. Das ergibt sich aus Folgendem:

1. Das Salzgemisch enthielt 62,17 % Chlor. Chlorammonium enthält 66,26 Prozent Chlor, das chlorreichste salzsaure Salz einer organischen Base, das Monomethylaminchlorhydrat $\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{Cl}$, enthält 52,52 % Chlor und das Chlorhydrat des schon vielfach in der Natur aufgefundenen Trimethylamins $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ enthält nur 37,12 % Chlor.

2. Das Platindoppelsalz hinterließ beim Glühen 43,31 % Platin, während das Ammoniumplatinchlorid 43,91 % Platin enthält; das Monomethylammoniumplatinchlorid hinterläßt beim Glühen 41,30 % Platin, das Platindoppelsalz des Trimethylaminchlorhydrats nur 36,91 % Platin.

3. Das Salzgemisch enthielt 62,17 % Chlor oder $\frac{62,17 \cdot 36,37}{35,37} = 64,07\%$ Salzsäure (35,37 ist das Atomgewicht des Chlors, 36,37 das Molekulargewicht der Salzsäure); der Gehalt des salzsauren Salzes an basischen Körpern beträgt daher $100 - 64,07 = 35,93\%$. Andererseits erforderten die Basen aus 0,2516 g des Chlorhydrates 54,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure zur Sättigung. Nimmt man nun an, die Base bestehe nur aus Ammoniak, so zeigen die 54,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure $54,5 \cdot 0,0017 = 0,09265$ g Ammoniak an, d. h. das salzsaure Salz enthielte $\frac{0,09265}{0,2516} \cdot 100 = 36,82\%$ Ammoniak, während es in Wirklichkeit 35,93 % basische Bestandtheile enthält. Würde man das Ergebnis der Titration der freien Basen auf Monomethylamin, also die organische Base mit dem kleinsten möglichen Molekulargewichte, berechnen, so würde man 67,11 % dieser Base finden; bei Bezugnahme auf höhere Basen würde man zu noch erheblich größeren Werthen für den Gehalt der Salzmischung an freier Base kommen.

4. Aus den Analysen, denen das Salzgemisch unterworfen wurde, läßt sich in zweifacher Weise das mittlere Molekulargewicht der basischen Bestandtheile berechnen, einmal aus dem Chlorgehalte des salzsauren Salzes und dann aus dem Plattingehalte des Platindoppelsalzes.

a) Berechnung des mittleren Molekulargewichtes der basischen Bestandtheile des Vorlaufes des Zwetschenbranntweines aus dem Chlorgehalte des salzsauren Salzes. Nimmt man an, es liege nur ein basischer Körper vor, und bezeichnet man seine Molekel mit M, so ist die Formel des salzsauren Salzes oder Chlorhydrates gleich $\text{M} \cdot \text{HCl}$, da die Gegenwart mehrfäuriger Basen im Vorlaufe des Braantweines nicht zu erwarten ist. Enthält nun das Chlorhydrat der Base p Prozent Salzsäure, so sind in dem Salze mit p Gewichtstheilen Salzsäure $(100 - p)$ Gewichtstheile der Base verbunden; mit 36,37 Gewichtstheilen Salzsäure sind daher $\frac{100 - p}{p} \cdot 36,37$ Gewichtstheile der Base verbunden. 36,37 ist das Molekulargewicht der Salzsäure; da nun gemäß der Formel mit einer Molekel Salzsäure eine Molekel der Base verbunden ist, so stellt die Gewichtsmenge $\frac{100 - p}{p} \cdot 36,37$ das Molekulargewicht der Base dar. Wird letzteres mit x bezeichnet, so ist

$$x = \frac{100 - p}{p} \cdot 36,37.$$

In vorliegenden Falle enthielt das salzsaure Salz 62,17 % Chlor oder, wie vorher berechnet wurde, 64,07 % Salzsäure. Setzt man in der obigen Gleichung $p = 64,07$, so wird:

$$x = \frac{100 - 64,07}{64,07} \cdot 36,37 = 20,40,$$

d. h. das mittlere Molekulargewicht der Basen ist gleich 20,40.

b) Berechnung des mittleren Molekulargewichtes der basischen Bestandtheile des Vorlaufes des Zwetschenbranntweines aus dem Plattingehalte des Platindoppelsalzes. Ist die chemische Formel des Chlorhydrates der Base gleich $M \cdot HCl$, so hat ihr Platindoppelsalz die Formel $M_2 \cdot H_2PtCl_6$. Enthält das Platindoppelsalz p Prozent Platin, so sind mit p Gewichtstheilen Platin $(100 - p)$ Gewichtstheile der anderen Bestandtheile des Doppelsalzes, also $(100 - p)$ Gewichtstheile des Atomkomplexes $M_2 \cdot H_2Cl_6$ verbunden. Mit 194,3 Gewichtstheilen Platin, d. h. mit einem Atomgewichte Platin, sind somit $\frac{100 - p}{p} \cdot 194,3$ Gewichtstheile des Atomkomplexes $M_2 \cdot H_2Cl_6$ vereinigt. Gemäß der Formel ist mit einem Atom Platin eine Molekel des Atomkomplexes $M_2 \cdot H_2Cl_6$, oder es sind damit 2 Molekel der Base, 2 Wasserstoffatome und 6 Chloratome verbunden. Das Molekulargewicht des Atomkomplexes $M_2 \cdot H_2Cl_6$ ist somit gleich $\frac{100 - p}{p} \cdot 194,3$. Dasselbe setzt sich zusammen aus 2 Molekulargewichten der Base $= 2x$, 2 Atomgewichten Wasserstoff $= 2$ und 6 Atomgewichten Chlor $= 6 \cdot 35,37 = 212,22$. Es ist somit

$$2x + 2 + 212,22 = \frac{100 - p}{p} \cdot 194,3$$

$$x = 97,15 \cdot \frac{100 - p}{p} - 107,11.$$

Im vorliegenden Falle hinterließ das Platindoppelsalz 43,31 % metallisches Platin. Setzt man in der vorstehenden Formel $p = 43,31$, so wird:

$$x = 97,15 \cdot \frac{100 - 43,31}{43,31} - 107,11 = 20,05,$$

Beide Arten der Berechnung führen hiernach zu dem Ergebnisse, daß das mittlere Molekulargewicht der in dem Vorlaufe des Zwetschenbranntweines enthaltenen Basen etwa gleich 20 ist, während das Molekulargewicht des Ammoniak gleich 17, das der niedrigstmolekularen organischen Base, des Monomethylamins, gleich 31 und der höheren Amine noch erheblich größer ist.

Die Untersuchungen und Berechnungen beweisen übereinstimmend, daß die basischen Bestandtheile des Zwetschenbranntwein-Vorlaufes hauptsächlich aus Ammoniak bestehen; daneben waren noch kleine Mengen organischer Basen zugegen. Das sonstige Verhalten der Base bestätigte dieses Ergebnis: sie gab mit Nessler's Reagens (alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung) eine starke gelbrothe Reaktion und erzeugte mit Salzsäure schwere, zu Boden sinkende Nebel. Der Geruch war vorwiegend ammoniakalisch, doch merkte man daneben noch deutlich einen schwachen anderen Geruch, der an den des Trimethylamins und anderer Aminbasen der Fettreihe erinnerte. Stark übelriechende basische Bestandtheile waren in dem Vorlaufe des Zwetschenbranntweines auch nicht in Spuren vorhanden.

Man versuchte, die neben dem Ammoniak vorhandenen organischen Aminbasen noch näher zu erforschen, indem man das Chlorhydratgemisch mit Alkohol auszog. Es gingen indessen nur ganz geringe Mengen des Salzes in den Alkohol über, der gleichzeitig die das Salzgemisch

gelb färbende Verunreinigung aufnahm; zu einer weiteren Reinigung und Ausführung einer einwandfreien Analyse reichte das Material nicht aus. Das bei der Behandlung mit Alkohol zurückbleibende weiße Salz bestand aus nahezu reinem Chlorammonium. 0,1947 g des Salzes gaben bei der Chlorbestimmung 0,5193 g Chlor Silber entsprechend 65,93 % Chlor; reines Chlorammonium enthält 66,26 % Chlor. Zur Sättigung der Base aus 0,1947 g des Salzes waren 37,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure erforderlich; auf Ammoniak berechnet, entsprechen diesem Säureverbrauche 32,36 % Ammoniak, während Chlorammonium 31,87 % Ammoniak enthält. 0,1947 g reines Chlorammonium würden zur Sättigung des darin enthaltenen Ammoniaks 36,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure erfordern.

Aus der von dem schwefelsauren Ammonium abdestillirten Flüssigkeit gelang es, durch zahlreiche fraktionirte Destillationen einen Theil des Aldehydes in nahezu reiner Gestalt abzuscheiden. Trotzdem der Vorlauf des Zwetschenbranntweines erheblich reicher an Aldehyd ist als der des Kirschbranntweines, war zur Abscheidung eines verhältnißmäßig kleinen Theiles desselben doch eine ganze Anzahl von Destillationen erforderlich. Bei diesen Destillationen wurde für möglichst starke Abkühlung des Destillates gesorgt; man bediente sich meist eines langen Schlangenkühlrohres, das von Eiswasser umspült war, und tauchte auch das Vorlagegefäß, das zur Aufnahme des Destillates bestimmt war, in Eiswasser. Verluste an Aldehyd waren, wie der Geruch lehrte, trotzdem nicht ganz zu vermeiden. Der reinste Theil des Destillates zeigte nach dem Entwässern bei der Elementaranalyse folgende Zusammensetzung:

0,2427 g Substanz gaben	0,4807 g Kohlenäure	und	0,2020 g Wasser.
0,2245 g " "	0,4456 g " "	" "	0,1905 g "
	gefunden		berechnet für Aldehyd
	I	II	(C ₂ H ₄ O)
Prozente Kohlenstoff: . . .	54,02	54,09	54,53
Prozente Wasserstoff: . . .	9,27	9,45	9,11

Der Aldehyd war bereits ein wenig zu Essigsäure oxydirt und reagirte schwach sauer; auch scheint er noch geringe Mengen Wasser enthalten zu haben. Zur weiteren Kennzeichnung wurde der Acetaldehyd mit verdünnter Chromsäuremischung zu Essigsäure oxydirt, diese mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat mit Baryumhydratlösung neutralisirt, die Baryumsalzlösung eingeeengt, in eine Platinschale filtrirt, eingetrocknet, zerrieben und im Trockenschranke völlig getrocknet. Durch Abbrauchen einer gewogenen Menge des Baryumsalzes mit konzentrirter Schwefelsäure wurde dessen Baryumgehalt bestimmt.

0,3447 g Baryumsalz lieferten	0,3153 g Baryumsulfat.
0,2683 g " "	0,2456 g "
	gefunden
	I II
Prozente Baryum	53,81 53,84
	berechnet für essigsaures Baryum (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Ba
	53,76.

Einen weiteren Theil des in dem Vorlaufe des Zwetschenbranntweines enthaltenen Aldehydes, den man nicht mehr als solchen abzuscheiden vermochte, konnte man in Aldehyd-Ammoniak überführen und auf diese Weise identifiziren. Die durch Sättigung der ätherischen Lösung des aldehydreichsten Theiles des Vorlaufes mit Ammoniak gewonnene krystallinische Verbindung wurde der Elementaranalyse unterworfen; außerdem wurde ihr Ammoniakgehalt durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Uebersättigen des Rückstandes mit Kalilauge, Destillation des

Ammoniak und Titrieren desselben mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure bestimmt. Die Untersuchung des Aldehyd-Ammoniak hatte folgendes Ergebnis:

0,1472 g Substanz gaben 0,2130 g Kohlenäure und 0,1477 g Wasser.

0,2369 g " " 0,3441 g " " 0,2408 g "

Das Ammoniak aus 0,2237 g Substanz erforderte zur Sättigung 35,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure.

" " " 0,2463 g " " " " 39,9 ccm " " "

" " " 0,2071 g " " " " 33,7 ccm " " "

Hieraus berechnet man, daß

0,2237 g Substanz enthalten 0,0611 g Ammoniak oder 0,0503 g Stickstoff.

0,2463 g " " 0,0678 g " " 0,0559 g "

0,2071 g " " 0,0572 g " " 0,0471 g "

	gefunden					berechnet für Aldehyd-Ammoniak C_2H_7NO
	I	II	III	IV	V	
Prozente Kohlenstoff	39,46	39,61	—	—	—	39,30
Prozente Wasserstoff	11,17	11,32	—	—	—	11,49
Prozente Stickstoff	—	—	22,49	22,69	22,76	23,00
Prozente Ammoniak	—	—	27,31	27,55	27,63	27,93

Da die Abscheidung des Aldehydes in Substanz durch Destillation und in der Form von Aldehyd-Ammoniak keine quantitative ist, sondern in dem übrigbleibenden Theile des Vorlaufes noch große Mengen dieses Körpers enthalten waren, bestimmte man die Gesamtmenge des Aldehydes in einem abgemessenen, vorher zur Seite gestellten Theile des Vorlaufes kolorimetrisch mit Hilfe der qualitativen Verfahren von W. Windisch mit Meta-Phenylendiaminchlorhydrat und von J. Schiff mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung. Wie Versuche mit selbst hergestellten Aldehydlösungen von bekanntem Aldehydgehalte bewiesen, liefert die kolorimetrische Bestimmung recht brauchbare Ergebnisse; man muß dabei Sorge tragen, daß der zur Herstellung der Vergleichslösungen dienende Alkohol aldehydfrei ist und daß der Alkoholgehalt der Vergleichslösung und der zu prüfenden Flüssigkeit gleich groß ist. Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung des Aldehydes bediente man sich des Kolorimeters von Duboscq. Versuche, den Aldehyd nach dem Vorschlage von J. Traube¹⁾ durch Messung der Dampfspannung bei 100° C. mit Hilfe des Vaporimeters zu bestimmen, schlugen in Folge des hohen Gehaltes des Vorlaufes an Essigsäure- und Ameisensäure-Aethylester fehl.

Ähnlich wie beim Kirschbranntweine beobachtete man auch im Vorlaufe des Zwetschenbranntweines nach längerem Stehen die freiwillige Bildung von Metaldehyd und anderen Kondensationsprodukten des Acetaldehydes. Die Menge des in langen prismatischen Säulen krystallisirenden Metaldehydes betrug 0,47 g. Die Elementaranalyse bewies, daß hier thatsächlich Metaldehyd vorlag.

0,1864 g Substanz gaben 0,3715 g Kohlenäure und 0,1503 g Wasser.

	gefunden	berechnet für Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$
Prozente Kohlenstoff	54,36	54,53
Prozente Wasserstoff	8,98	9,11

Die Abscheidung des Essigäthers bot trotz der reichlichen Mengen, die sich im Vorlaufe des Zwetschenbranntweines finden, Schwierigkeiten, da der Siedepunkt des Alkohols dem des

¹⁾ Ztschr. analyt. Chemie 1889. 28. 26.

Essigäthers sehr nahe liegt. Es gelang indessen, durch Ausfällen einer dem Geruche nach an Essigäther reichen Fraktion diesen wohlriechenden Körper in reinem Zustande zu gewinnen. Die Elementaranalyse des getrockneten und durch fraktionirte Destillation möglichst gereinigten Essigäthers führte zu folgenden Zahlen:

0,3561 g Substanz gaben	0,7103 g Kohlensäure	und	0,2865 g Wasser.
0,3140 g	"	"	0,6254 g
			0,2574 g
	gefunden		berechnet für Essigäther
	I	II	(C ₄ H ₈ O ₂)
Prozente Kohlenstoff . .	54,40	54,32	54,53
Prozente Wasserstoff . .	8,96	9,13	9,11

Zur quantitativen Bestimmung des Essigäthers wurde ein abgemessener Theil des von Aldehyd möglichst befreiten Vorlaufes mit Kalilauge verseift, die Fettsäure mit Schwefelsäure freigemacht, mit Wasserdampf überdestillirt und mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser titirt. Die Baryumsalze wurden eingedampft und in der früher beschriebenen Weise¹⁾ ihr Baryumgehalt bestimmt.

0,4048 g Baryumsalz gaben	0,3729 g Baryumsulfat.
0,3177 g	"
	0,2925 g
	gefunden
	I
	II
	berechnet für essigsaures
	Baryum (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Ba
Prozente Baryum . . .	54,19
	54,15
	53,76

Das Ergebnis der Baryumbestimmung lehrt, daß neben Essigsäure noch Ameisensäure in dem Baryumsalzgemische enthalten ist (ameisensaures Baryum enthält 60,39 Prozent Baryum, essigsaures Baryum 53,76 Prozent Baryum); diese Säure ließ sich denn auch leicht nachweisen. Zu ihrer Bestimmung wurde das früher¹⁾ beschriebene Quecksilberchloridverfahren angewandt, hierauf in einem anderen Theile des verseiften Vorlaufes die Ameisensäure durch Erhitzen mit Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure zerstört, die unverändert gebliebene Essigsäure mit Wasserdampf überdestillirt und titirt.

b. Untersuchung des Nachlaufes des Zwetschenbranntweines.

Der Nachlauf des Zwetschenbranntweines bestand, wie früher mitgetheilt wurde, aus drei Theilen. Aus dem „ersten Nachlaufe“ wurden durch mehrfache fraktionirte Destillation noch erhebliche Mengen Aethylalkohol abgeschieden und der Rest mit dem „zweiten Nachlaufe“, der die Mehrzahl der Nachlaufbestandtheile des Zwetschenbranntweines enthielt, vereinigt. Der „dritte Nachlauf“ und die gesammten Nachdestillate enthielten vorwiegend freie Fettsäuren, sowohl höhere als auch niedere. Man machte den „dritten Nachlauf“ mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch, destillirte ihn zum Theil und fügte das Destillat zu dem „zweiten Nachlaufe“.

Die Nachdestillate des Zwetschenbranntweines unterschieden sich von denen des Kirschbranntweines sehr wesentlich durch ihren Geruch; während die des Kirschbranntweines nur nach den höheren Fettsäuren rochen, hatten die Nachdestillate des Zwetschenbranntweines einen deutlichen Geruch nach getrockneten Zwetschen. Man versuchte, den Stoff, der diesen Geruch hervorrief, zu isoliren, indem man eine abgemessene größere Menge des Nachdestillates mit Potasche schwach alkalisch machte und mit Aether ausschüttelte. Man erhielt hierbei kleine Mengen eines anfänglich deutlich nach getrockneten Zwetschen riechenden ölig-schmierigen Körpers, der beim Trocknen, sowohl bei höherer Temperatur als auch im Exsiccator bei gewöhnlicher

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1893. 8. 266.

Temperatur, unter merklicher Gewichtszunahme verharzte und statt des angenehmen Fruchtgeruches einen dumpfig-muffigen Geruch annahm. Wegen der geringen Menge, in der man diesen Stoff nur gewinnen konnte, und wegen seiner leichten Veränderlichkeit war nicht daran zu denken, ihn näher zu charakterisiren oder mit bekannten Körpern zu identifiziren. Man verzichtete daher darauf, die gesammten Nachdestillate mit Aether auszuziehen; man machte sie vielmehr mit Potasche schwach alkalisch und dampfte sie in großen Porzellanfalsen ab. Das ganze Zimmer füllte sich dabei deutlich und stark mit dem Geruche nach getrockneten Zwetschen, der so charakteristisch war, daß er auch von Unbetheiligten sofort erkannt und als solcher bezeichnet wurde.

Die Untersuchung des Nachlaufes des Zwetschenbranntweines wurde nach dem früher ¹⁾ beschriebenen allgemeinen Verfahren vorgenommen; die Einzelheiten des Ganges der Untersuchung sind in der Mittheilung über die Zusammensetzung des Kirschenbranntweines ²⁾ näher dargelegt worden. Es genügt daher, hier die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen anzuführen. Der „zweite Nachlauf“, der die gesammten Nachlaufbestandtheile des Zwetschenbranntweines mit Ausnahme eines Theiles der freien Fettsäuren enthielt, wurde durch Behandeln mit Aether in zwei Theile zerlegt: der eine umfaßte die in Aether löslichen Stoffe, der andere die in Aether unlöslichen, in Wasser löslichen Stoffe.

1. Die basischen Bestandtheile des Nachlaufes des Zwetschenbranntweines.

Die basischen Bestandtheile wurden durch Zusatz von Kalilauge frei gemacht, abdestillirt, in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure aufgefangen und letztere mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zurückeritirt. Alsdann stellte man die salzsauren Salze der Basen dar, die im trockenen Zustande eine gelbliche Salzmasse darstellten. Ihr Chlorgehalt betrug, gewichtsanalytisch bestimmt, 65,19 %; das in bekannter Weise dargestellte, schwer lösliche Platindoppelsalz hinterließ beim Glühen 43,56 % metallisches Platin. In Alkohol war nur sehr wenig von dem Salze löslich; im Wesentlichen ging nur der gelbe, das Salz verunreinigende Stoff in Lösung. Der in Alkohol unlösliche Rückstand enthielt 66,03 % Chlor.

Hieraus ist zu schließen, daß die Basen des Nachlaufes des Zwetschenbranntweines im Wesentlichen aus Ammoniak bestehen; Chlorammonium enthält 66,26 % Chlor und das Ammonium-Platinchlorid hinterläßt beim Glühen 43,91 % Platin. Auch das sonstige Verhalten der Basen stimmt hiermit überein; sie gaben mit Nessler's Reagens (alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung) eine starke Reaktion und mit Salzsäure schwere, zu Boden sinkende Nebel. Das Platin-Doppelsalz bestand aus mikroskopisch kleinen, gelben Oktaedern. Im Geruche der freien Basen überwog das Ammoniak; daneben konnte man indessen noch einen schwachen Nebengeruch, wie er den niederen organischen Aminbasen eigen ist, erkennen. Wirklich übelriechende Basen waren in dem Nachlaufe nicht enthalten; insbesondere gilt dies von den in anderen Branntweinarten gefundenen Pyridinbasen, deren Geruch sich selbst in der geringsten Menge mit Sicherheit zu erkennen gegeben hätte.

2. Die in Wasser löslichen niederen Fettsäuren des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes.

Die Kalisalze der in Wasser löslichen niederen Fettsäuren wurden in einen 500 ccm-Kolben gespült und dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. 25 ccm wurden zur Bestimmung

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1893. 8. 161.

²⁾ Eb. 1895. 11. 309 und folgende.

des Gesamtgehaltes an flüchtigen Fettsäuren mit Schwefelsäure verseift, die Fettsäuren mit Wasserdampf überdestillirt und mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge titirt. In weiteren 25 cem wurde die Ameisensäure mit Hilfe des Quecksilberchloridverfahrens bestimmt. Der Rest der Salzlösung wurde behufs Zerstörung der Ameisensäure mit Chromsäuremischung gekocht, die dadurch nicht angegriffenen Fettsäuren wurden mit Wasserdampf überdestillirt und mit Barytwasser gesättigt. Die Baryumsalze wurden eingedampft, getrocknet, gepulvert und alsdann ihr Baryumgehalt bestimmt. Zur Trennung der Butter Säure von der Essigsäure wurde das früher beschriebene¹⁾ Verfahren benutzt, das auf der Schwerlöslichkeit des essigsauren Baryums in Alkohol beruht. Das ursprünglich erhaltene Baryumsalzgemisch enthielt 53,20 % Baryum, während essigsaures Baryum 53,76 % und buttersaures Baryum 44,08 % Baryum enthält. Beim Ausziehen mit absolutem Alkohol hinterblieb ein Baryumsalz mit 53,63 % Baryum, das somit aus fast reinem essigsaurem Baryum bestand; das in dem Alkohol lösliche Salz enthielt 45,39 % Baryum. Durch nochmaliges Behandeln mit Alkohol wurde ein lösliches Baryumsalz mit 44,57 % Baryum erhalten, das im Wesentlichen aus buttersaurem Baryum bestand.

Ähnlich wie bei der Prüfung des Kirschbranntweines²⁾ stellte man auch hier fest, ob normale Butter Säure oder Zbutter Säure vorlag. Man stellte das Calciumsalz der Butter Säure dar und prüfte das Verhalten der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen Lösung beim Erwärmen. Es ergab sich, daß das Calciumsalz in heißem Wasser weniger löslich war als in kaltem, so daß beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung ein Theil des Salzes sich abschied; damit ist erwiesen, daß die im Zwetschenbranntweine enthaltene Butter Säure normale Butter Säure ist.

Propionsäure und Baldriansäure konnten im Zwetschenbranntweine nicht nachgewiesen werden. Beide Säuren hätten sich bei der Untersuchung der Baryumsalze, insbesondere nach der Behandlung mit Alkohol, zu erkennen geben müssen. Die Baldriansäure wäre überdies selbst in sehr kleinen Mengen an ihrem charakteristischen Geruche erkannt worden. Dieser fehlte aber gänzlich; das als buttersaures Baryum angesprochene Salz mit 44,57 % Baryum, welches das in Alkohol leicht lösliche baldriansaure Salz hätte enthalten müssen, lieferte beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Fettsäure, die ausschließlich nach Butter Säure, aber nicht im Mindesten nach Baldriansäure roch.

3. Die in Aether löslichen, unter 132° C. siedenden Bestandtheile des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes.

Nach Verjagung des Aethers wurde die ölige Flüssigkeit mit geglühtem, wasserfreiem Kupfersulfat entwässert und dann zunächst in der Weise fraktionirt destillirt, daß der ganze Nachlauf in einen unter 132° C. und einen über 132° C. siedenden Antheil zerlegt wurde.

Der unter 132° C. siedende Theil des Nachlaufes reagierte nur ganz schwach sauer. Unter Vernachlässigung der nur in Spuren vorhandenen freien Säuren wurde die Flüssigkeit zur Verseifung der vorhandenen Ester mit Natriumhydrat verseift und alsdann destillirt. Die im Rückstande verbliebenen Salze der aus den Estern durch die Verseifung abgetrennten Fettsäuren erwiesen sich als ein Gemisch von Butter Säure, Essigsäure und Ameisensäure. Man machte die Säuren mit Schwefelsäure frei, destillirte sie mit Wasserdampf über, sättigte das

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1893. S. 363.

²⁾ Ebd. 1895. 11. 313.

Destillat mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser und bestimmte den Baryumgehalt der Gesamtsäuren. Er betrug 46,84 %; die Ester Säuren des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes bestanden hiernach vorwiegend aus Butter Säure. In einem Theile der Salze bestimmte man die Ameisensäure nach dem Quecksilberchloridverfahren; in dem Reste wurde die Ameisensäure mit Chromsäuremischung oxydirt, die unverändert gebliebenen Fettsäuren wurden abdestillirt, wieder mit Baryt gesättigt und die Baryumsalze mit Alkohol behandelt. Nach dreimaligem Ausziehen mit Alkohol erhielt man ein Baryum Salz mit 44,27 % Baryum, das nahezu aus reinem buttersäurem Baryum bestand (letzteres enthält 44,08 % Baryum). Die Prüfung der Löslichkeit des Kalzsalzes der Butter Säure ergab, daß auch die in Esterform im Zwetschenbranntweine vorhandenen Butter Säure normale Butter Säure ist. Auch unter den Estern dieses Branntweines konnte weder Propion Säure noch Baldriansäure nachgewiesen werden; die Ester der letzteren Säure sind mit Bestimmtheit nicht im Zwetschenbranntweine vorhanden.

Die an sich befremdliche Thatsache, daß in dem Nachlaufe des Zwetschenbranntweines die leicht siedenden Ester der Ameisensäure und Essigsäure gefunden wurden, erklärt sich daraus, daß der aus dem Branntweine abgeschiedene Nachlauf vor der Untersuchung längere Zeit sich selbst überlassen bleiben mußte. Die in dem Nachlaufe enthaltene freie Essigsäure sowie die freie Ameisensäure hatten somit Gelegenheit, sich zum Theil mit den ebenfalls vorhandenen Alkoholen zu Estern zu verbinden; der frisch destillirte Nachlauf des Zwetschenbranntweines ist frei von den Estern der Ameisensäure und Essigsäure. Aus diesem Grunde wurden die im Nachlaufe des Zwetschenbranntweines gefundenen Ameisensäure- und Essigsäure-Ester als freie Säuren in Anrechnung gebracht.

Die von den Natronsalzen der Ester Säuren abdestillirte Flüssigkeit wurde mit trockener Potasche und mit wasserfreiem Kupfersulfat entwässert und alsdann der fraktionirten Destillation unterworfen. Durch häufige Wiederholung derselben gelang es, aus diesem Theile des Nachlaufes des Zwetschenbranntweines die drei höheren Alkohole abzuscheiden, die bisher in allen alkoholischen Getränken gefunden wurden: den normalen Propylalkohol, den Isobutylalkohol und den Amylalkohol. Während der Amylalkohol nach Maßgabe der Elementaranalyse und des Geruches in reinem Zustande gewonnen wurde, waren der Propylalkohol und der Isobutylalkohol nicht rein, sondern mit dem stark und charakteristisch riechenden Acetal verunreinigt. Die Untersuchung der reinsten Fraktionen der drei Alkohole führte zu folgenden Ergebnissen:

a) Normaler Propylalkohol ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$). Siedepunkt 97 bis 98° C. bei 766 mm Barometerstand.

0,2864 g Substanz	gaben	0,6323 g	Kohlensäure	und	0,3351 g	Wasser.
0,3761 g	" "	0,8296 g	" "	" "	0,4421 g	" "
			gefunden		berechnet für Propylalkohol	
			I	II	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	
Prozente Kohlenstoff	60,21	60,16		59,98	
Prozente Wasserstoff	13,03	13,09		13,36	

b) Isobutylalkohol $\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$. Siedepunkt 106 bis 107° C. bei 764 mm Barometerstand.

0,2446 g Substanz	gaben	0,8028 g	Kohlensäure	und	0,3842 g	Wasser.
0,2783 g	" "	0,6570 g	" "	" "	0,3281 g	" "

	gefunden		berechnet für Butylalkohol
	I	II	C ₄ H ₁₀ O
Prozente Kohlenstoff	64,63	64,39	64,84
Prozente Wasserstoff	13,27	13,13	13,54

c) Amylalkohol. Siedepunkt 128 bis 131° C. bei 764 mm Barometerstand. Der von dem Verfasser aus den verschiedenen Branntweinarten (Kartoffelbranntwein, Kornbranntwein, Kirschbranntwein) abgetrennte Amylalkohol erwies sich bis jetzt in allen Fällen als ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Amylalkoholen, dem inaktiven Isoamylalkohol und dem aktiven Amylalkohol, von denen der erstere stets in erheblich überwiegender Menge vorhanden war. Dasselbe Verhalten zeigte auch der Amylalkohol des Zwetschenbranntweines. Sein Siedepunkt war nicht konstant, sondern bewegte sich innerhalb dreier Grade; der bei 128° C. übergehende Alkohol hatte gemäß der Elementaranalyse dieselbe Zusammensetzung wie der bei 131° C. überdestillirende Theil. Der Amylalkohol des Zwetschenbranntweines erwies sich als optisch wirksam, und zwar linksdrehend; sein spezifisches Drehungsvermögen, mit dem Wild'schen Polaristrobometer in der 50 mm langen Röhre bestimmt, ergab sich zu $[\alpha]_D^{20} = -1,47^\circ$.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0,3214 g Substanz gaben	0,8028 g Kohlenäure	und	0,3842 g Wasser.
0,3666 g " " "	0,9140 g " " "	"	0,4425 g " "
	gefunden		berechnet für Amylalkohol
	I	II	C ₅ H ₁₂ O
Prozente Kohlenstoff	68,12	68,00	68,16
Prozente Wasserstoff	13,31	13,44	13,67

Zur näheren Kennzeichnung der drei aus dem Zwetschenbranntweine abgetrennten Alkohole wurden dieselben durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in die entsprechenden Fettsäuren übergeführt. Die Fettsäuren wurden mit Wasserdampf destillirt, mit Barytwasser gesättigt und die trockenen Baryumsalze auf ihren Baryumgehalt untersucht. Die Analyse ergab, daß unter den Oxydationsprodukten aller drei Alkohole Essigsäure enthalten war. Dieser Befund entsprach vollständig den Erwartungen. Denn sowohl der Propylalkohol als auch der Isobutylalkohol waren, wie durch den Geruch bewiesen wurde, mit Acetal, dem Aethyläthyläther, verunreinigt; dieser Körper liefert aber bei gemäßigter Oxydation ausschließlich Essigsäure. Die Gegenwart der Essigsäure unter den Oxydationsprodukten des Amylalkohols erklärt sich daraus, daß der gewöhnliche inaktive Amylalkohol mit aktivem Amylalkohol gemischt war, der bei der Oxydation mit Chromsäuremischung unter Spaltung der Molekel zum Theil Essigsäure liefert.

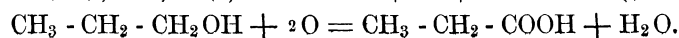
Zur Trennung der eigentlichen Oxydationsprodukte der höheren Alkohole wurden die Baryumsalze wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt. Die auf diese Weise gereinigten Baryumsalze führten bei der Analyse zu folgenden Ergebnissen:

a) Oxydationsprodukt des normalen Propylalkohols (Propionsäure.)

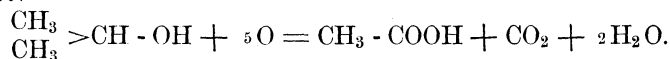
0,2671 g Baryum Salz gaben 0,2207 g Baryumsulfat.

	gefunden	berechnet für propionäures Baryum
		(C ₃ H ₅ O ₂) ₂ Ba
Prozente Baryum	48,61	48,44

Durch dieses Ergebnis ist bewiesen, daß der im Zwetschenbranntweine enthaltene Propylalkohol normaler Propylalkohol ist; denn nur dieser liefert bei der Oxydation Propionsäure:



Isopropylalkohol giebt bei der Oxydation keine Propionsäure, sondern zunächst Aceton und dann ein Gemisch von Essigsäure und Ameisensäure, oder vielmehr, da die Ameisensäure beim Kochen mit der Chromsäuremischung weiter zu Kohlenäure oxydirt wird, Essigsäure und Kohlenäure:



Der Siedepunkt des Alkohols hatte schon dargethan, daß normaler Propylalkohol vorlag.

b) Oxydationsprodukt des Isobutylalkohols (Isobutteräure).

0,3422 g Baryumsalz gaben 0,2574 g Baryumsulfat.

gefunden

berechnet für isobutteräures Baryum

(C₄H₇O₂)₂Ba

Prozente Baryum . . . 44,25

44,08

Zur weiteren Prüfung, ob das Oxydationsprodukt des aus dem Zwetschenbranntweine abgethienen Butylalkohols aus normaler Butteräure oder aus Isobutteräure bestand, wurde das Kalzsalz der Säure dargestellt und das Verhalten der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung dieses Salzes beim Erwärmen untersucht; es trat keine Ausscheidung ein, es lag also Isobutteräure vor. Damit ist bewiesen, daß, wie schon aus dem Siedepunkte geschlossen werden mußte, der Butylalkohol des Zwetschenbranntweines Isobutylalkohol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ ist. Der normale Butylalkohol CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - OH hätte bei der Oxydation normale Butteräure, der sekundäre Butylalkohol (Methyläthylcarbinol) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{CHOH}$ Methyläthylketon bzw. Essigsäure und der tertiäre Butylalkohol (Trimethylcarbinol) (CH₃)₃COH Essigsäure und Kohlenäure als Oxydationsprodukte liefern müssen.

c) Oxydationsprodukt des Amylalkohols (Baldrianäure).

0,3173 g Baryumsalz gaben 0,2188 g Baryumsulfat.

gefunden

berechnet für baldrianäures Baryum

Prozente Baryum . . . 40,56

40,44

Schon vorher wurde erwähnt, daß der zwischen 100 und 110° C. übergehende Theil des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes Acetal enthielt, das sich durch seinen eigenartigen Geruch und die Meta-Phenylendiaminprobe unzweifelhaft zu erkennen gab. Da es nicht möglich war, diesen Körper durch fraktionirte Destillation in reinem Zustande abzuscheiden, benutzte man die Eigenschaft des Acetals, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol und Aldehyd gespalten zu werden, zum weiteren Nachweise und zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung desselben. Ein abgemessener Theil des nach Acetal riechenden Antheiles des Nachlaufes wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, der Aldehyd abdestillirt, in Wasser aufgefangen, die Lösung mit aldehydfreiem Alkohol auf einen Alkoholgehalt von 50 Raumprozent gebracht und in dieser Flüssigkeit der Aldehyd kolorimetrisch mit Meta-Phenylendiaminchlorhydrat und einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung bestimmt; aus dem gefundenen Aldehyd wurde der Acetalgehalt berechnet (jeder Molekel Aldehyd entspricht eine Molekel Acetal).

4. Die in Aether löslichen, über 132° C. siedenden Bestandtheile des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes.

Der über 132° C. siedende Theil des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes wurde nicht weiter der fraktionirten Destillation unterworfen, da man bei der hohen Temperatur Zersetzen

befürchtete. Zunächst fällte man aus dieser Flüssigkeit den Benzaldehyd, der sich durch den Geruch deutlich zu erkennen gab, mit Phenylhydrazin. Auf Zusatz von Phenylhydrazin und wenig Alkohol schied sich beim Erkalten das Benzylidenphenylhydrazin in der Form langer, dünner, hellgelber, durchsichtiger Nadeln aus; man kühlte die mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit stark ab, saugte die Flüssigkeit über einer Porzellanfilterplatte ab, wusch die Krystalle mit eiskaltem verdünntem Alkohol und trocknete sie an der Luft und zuletzt im Exsikkator. Das Benzylidenphenylhydrazin $C_6H_5-NH-N=CH-C_6H_5$ schmolz bei 152 bis 153° C. Da der Stickstoffgehalt der Hydrazinverbindungen nach dem Verfahren von Kjeldahl nicht bestimmt werden kann¹⁾, ermittelte man ihn nach dem bekannten Verfahren von Dumas durch Verbrennen des zu untersuchenden Stoffes mit Kupferoxyd im Verbrennungsröhre unter Vorlegung einer blanken Kupferdrahtnetzrolle und Messen des dabei frei werdenden Stickstoffes. Zur Berechnung der Gramme Stickstoff aus dem abgelesenen Volumen Stickstoff bediente man sich folgender Formel:

$$g = \frac{v (b - f)}{760 (1 + 0,00367 \cdot t)} \cdot 0,0012592.$$

Darin bedeutet:

- g die zu berechnenden Gramme Stickstoff,
- v das abgelesene Volumen Stickstoff in Kubikzentimetern, über Wasser bei der Temperatur t und dem Barometerstande b mm (auf 0° reduziert) gemessen,
- b den Barometerstand bei der Ableseung des Stickstoffvolumens, auf 0° reduziert,
- f die Dampfspannung des Wassers bei t°,
- t die Temperatur des Stickstoffgases und des Absperrwassers,
- 760 den normalen Barometerstand,
- 0,00367 den mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Gase,
- 0,0012592 das Gewicht von 1 ccm Stickstoff in Grammen bei 0° und 760 mm Druck.

Die Elementaranalyse des Benzylidenphenylhydrazins führte zu folgenden Ergebnissen: 0,3683 g Substanz gaben 1,0755 g Kohlenäure und 0,1988 g Wasser. 0,2764 g Substanz gaben 0,8056 g Kohlenäure und 0,1509 g Wasser. 0,2468 g Substanz gaben 29,3 ccm Stickstoffgas, unter einem Barometerstande von 765,6 mm (auf 0° reduziert) und bei 14,3° C. über Wasser gemessen; Dampfspannung des Wassers $f = 12,1$ mm. Nach obiger Formel wiegen die 29,3 ccm Stickstoff 0,0348 g. 0,2811 g Substanz gaben 34,0 ccm Stickstoffgas, unter einem Barometerstande von 763,1 mm (auf 0° reduziert) und bei 15,8° C. über Wasser gemessen; Dampfspannung des Wassers $f = 13,3$ mm. Die 34,0 ccm Stickstoff wiegen 0,0399 g.

	gefunden				berechnet für Benzylidenphenylhydrazin ($C_{13}H_{12}N_2$)
	I	II	III	IV	
Prozente Kohlenstoff	79,64	79,49	—	—	79,54
Prozente Wasserstoff	6,01	6,08	—	—	6,14
Prozente Stickstoff	—	—	14,08	14,20	14,32

Aus dem Benzylidenphenylhydrazin wurde der Benzaldehyd durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht, mit Wasserdämpfen überdestillirt, mit Aether ausgeschüttelt,

¹⁾ F. W. Dufert, Landwirthschaftl. Versuchstationen 1887. 34. 311 und 321; vergl. auch Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. 11. 308.

der Aether verdunstet und der Benzaldehyd getrocknet. Der zur Untersuchung dienende Benzaldehyd war bereits etwas zu Benzoesäure oxydirt und reagirte sauer. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,3590 g Substanz gaben 1,0317 g Kohlenäure und 0,1721 g Wasser.

0,3977 g Substanz gaben 1,1400 g Kohlenäure und 0,1929 g Wasser.

	gefunden		berechnet für Benzaldehyd
	I	II	(C ₇ H ₆ O)
Prozente Kohlenstoff:	78,38	78,17	79,23
Prozente Wasserstoff:	5,34	5,40	5,67

Der Zwetschenbranntwein enthielt neben dem Benzaldehyd noch einen zweiten hoch siedenden Aldehyd, der sich ebenfalls im Nachlaufe finden mußte, nämlich Furfurol. Der Zwetschenbranntwein für sich gab bereits mit Anilin und Salzsäure eine ziemlich starke Reaktion auf Furfurol; er enthielt diesen Stoff in erheblich größerer Menge als der Kirschbranntwein. Das Vorkommen von Furfurol im Zwetschenbranntweine entspricht vollkommen den Erwartungen und war vorauszu sehen. Das Furfurol ist nach L. Lindet¹⁾ nicht ein Erzeugniß der Gährung, sondern der Destillation; es entsteht bei der Ueberhitzung der ungelösten Theile der Maische, der Trester. Bei der Destillation der dicken Zwetschenmaische ist die beste Gelegenheit zur Bildung von Furfurol gegeben. Diese werden nur ausnahmsweise mit Dampf, in der Regel über freiem Feuer destillirt. Die stete Sorge des Brenners ist auf die Verhütung des Anbrennens der Maische gerichtet; wenn ihm dies auch durch häufiges Umrühren mit der Rührvorrichtung, falls eine solche überhaupt an der Destillirblase angebracht ist, gelingt, so ist doch nicht zu vermeiden, daß ein Theil der Trester am Boden und an den Wänden der Blase eine höhere Temperatur annimmt als der übrige Blaseninhalt und auf diese Weise zur Erzeugung von Furfurol Veranlassung giebt.

Das Furfurol liefert, wie alle Aldehyde, mit Phenylhydrazin ein krystallinisches Kondensationsprodukt, das Phenylfurfurazid. Unter den Bedingungen, unter denen aus dem Nachlaufe des Zwetschenbranntweines das Benzylidenphenylhydrazin gefällt wurde, wird das Phenylfurfurazid nicht abgeschieden, sondern in Lösung gehalten; das gewonnene, prächtig krystallisirte Benzylidenphenylhydrazin erwies sich als völlig frei von Furfurol. Zur Abcheidung des Phenylfurfurazids wurde das Filtrat von der Fällung des Benzylidenphenylhydrazins vom Alkohol befreit, in Aether gelöst und mit Ligroin, das unter 40° C. siedete, versetzt; wie Emil Fischer²⁾ nachwies, wird hierdurch das Phenylfurfurazid gefällt. Man filtrirte die Flüssigkeit ab, wusch den Niederschlag mit Ligroin aus und saugte ihn vollständig ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewann man das Phenylfurfurazid in der Form großer, gelblicher, glänzender Blättchen, die sich an der Luft allmählich braun färbten, ohne ihren Glanz zu verlieren. Die im Exsikkator getrocknete Verbindung wurde der Elementaranalyse unterworfen; der Stickstoff wurde nach dem Verfahren von Dumas unter Benutzung der vorher mitgetheilten Formel zur Berechnung des Gewichtes des Stickstoffgases aus dem abgelesenen Volumen bestimmt.

0,2107 g Substanz gaben 0,5508 g Kohlenäure und 0,0978 g Wasser.

0,1966 g Substanz gaben 0,5130 g Kohlenäure und 0,0892 g Wasser.

¹⁾ Compt. rend. 1896. 111. 236.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 1875. 190. 137.

0,1563 g Substanz gaben 20,8 ccm Stickstoffgas, unter einem Barometerstande von 759,7 mm (auf 0° reduzirt) und bei 16,5° C. über Wasser gemessen; Dampfspannung des Wassers $f = 13,9$ mm. Die 20,8 ccm Stickstoffgas wiegen unter diesen Bedingungen 0,02423 g.

0,1915 g Substanz gaben 25,2 ccm Stickstoffgas, unter einem Barometerstande von 760,1 mm (auf 0° reduzirt) und bei 16,2° C. über Wasser gemessen; Dampfspannung des Wassers $f = 13,6$ mm. Die 25,2 ccm Stickstoff wiegen unter diesen Bedingungen 0,02942 g.

	gefunden				berechnet für Phenylfurfurazid (C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O)
	I	II	III	IV	
Prozente Kohlenstoff	71,30	71,16	—	—	70,92
Prozente Wasserstoff	5,17	5,05	—	—	5,39
Prozente Stickstoff	—	—	15,50	15,36	15,09

Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure machte man aus dem Phenylfurfurazid das Furfurol frei, destillirte es über und schüttelte es aus dem Destillate mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb das Furfurol als gelbliches, stark lichtbrechendes, charakteristisch gewürzig riechendes Del, das mit Anilin und Salzsäure, sowie mit Xylidin und Essigsäure rothe Reaktionen gab. Die Menge desselben war zu gering, um für die Elementaranalyse gereinigt und getrocknet werden zu können; man nahm daher hiervon Abstand.

Da man durch Fällen mit Phenylhydrazin nicht das gesammte im Zwetschenbranntweine enthaltene Furfurol abscheiden und wägen konnte, bestimmte man es in dem ursprünglichen Branntweine kolorimetrisch. 500 ccm Zwetschenbranntwein wurden unter Verwendung eines großen, stark dephlegmirenden Kondensationsaufsatzes auf etwa 40 bis 50 ccm abdestillirt, der Rückstand mit furfurolfreiem starkem Weingeiste auf 100 ccm aufgefüllt und die Flüssigkeit mit 0,3 ccm konzentrirter Salzsäure und 1 ccm farblosem Anilin versetzt. Die auftretende Rothfärbung wurde mit denen verglichen, die in Furfurolösungen von bekanntem Gehalte unter den gleichen Bedingungen entstanden; zur Ausführung der Versuche bediente man sich der Kolorimeter von Duboscq und Wolff.

Das Filtrat von dem Phenylfurfurazidniederschlage enthielt neben den noch zu untersuchenden Nachlaufbestandtheilen überschüssiges Phenylhydrazin, Aether und Ligroïn. Zur Abscheidung des Phenylhydrazins wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei das Phenylhydrazin als Sulfat in die wässerige Schicht überging. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, Aether und Ligroïn wurden verdunstet. In dem Rückstande waren neben anderen Bestandtheilen des Nachlaufes die höher siedenden Säuren und Ester des Zwetschenbranntweines enthalten. Zur Trennung der freien Säuren von den übrigen Bestandtheilen wurde die ölige Flüssigkeit zweimal mit Potaschelösung geschüttelt und dadurch die freien Säuren in die wässerige Schicht übergeführt; man trennte beide Schichten im Scheidetrichter, übersättigte vorsichtig die wässerige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelte die freigemachten Säuren mit Aether aus, verdunstete den Aether, trocknete die ein dickes, bereits bei Wintertemperatur erstarrendes Del darstellenden Säuren im Exsikkator und wog sie.

Beim Schmelzen und Erstarren verhielten sich die hochsiedenden freien Säuren des Zwetschenbranntweines wie ein Gemisch von höheren Fettsäuren; trotzdem enthielten sie bestimm- bare Mengen freier Benzoësäure. Zur Gewinnung der letzteren wurden die geschmolzenen

Säuren mit heißem Wasser durchgeschüttelt, das Wasser im Scheidetrichter von dem Oele getrennt und warm filtrirt. Das Filtrat schied beim Erkalten kleine Mengen Benzoesäure aus. Man brachte sie durch Erwärmen wieder in Lösung, neutralisirte die Flüssigkeit mit Kalilauge, engte sie stark ein und säuerte sie dann mit Salzsäure an. Die Benzoesäure schied sich beim Erkalten in der Form dünner, farbloser Krystallblättchen ab; man kühlte stark ab, filtrirte die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter, wusch dieses mit Wasser nach, trocknete die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur und wog sie. Ihr Schmelzpunkt lag bei 120° C. Die Menge der Krystalle reichte zu einer Elementaranalyse aus.

0,1828 g Stoff gaben 0,4636 g Kohlenäure und 0,0783 g Wasser.

	gefunden	berechnet für Benzoesäure C ₇ H ₆ O ₂
Prozente Kohlenstoff . . .	69,16	68,84
Prozente Wasserstoff . . .	4,77	4,93

Die in Wasser unlöslichen freien Fettsäuren des Zwetschenbranntweines wurden in Alkohol gelöst und mit heißer Baryumhydratlösung in der früher¹⁾ beschriebenen Weise fraktionirt gefällt. Man machte vier Fällungen, bestimmte den Baryumgehalt der Niederschläge und den Schmelzpunkt der freigemachten Fettsäuren:

	Nummer der Fällung:				
	1	2	3	4	Mutterlauge
Prozente Baryum	27,52	29,42	33,07	36,32	38,01
Schmelzpunkt der freigemachten Fettsäuren	26,3°	18°	11,5°	in Eiswasser flüssig.	

Die freien Fettsäuren des Zwetschenbranntweines bestehen hiernach vorwiegend aus Kaprinsäure und Kapronsäure; daneben ist auch Kaprylsäure und eine Fettsäure mit höherem Kohlenstoffgehalte als die Kaprinsäure vorhanden. Die beiden erstgenannten Säuren konnten in der Form ihrer Baryumsalze in ziemlich reinem Zustande gewonnen werden, die Kaprylsäure war dagegen, wie der niedrige Schmelzpunkt bewies, trotz des ziemlich nahe stimmenden Baryumgehaltes des Baryumsalzes noch mit anderen Fettsäuren verunreinigt. Die Natur der in dem Zwetschenbranntweine enthaltenen hochmolekularen Fettsäure konnte nicht festgestellt werden, da ihre Menge zu gering war, um sie von den übrigen Fettsäuren durch fraktionirte Fällung zu trennen. Für die Gegenwart von Pelargonensäure und Denanthsäure unter den freien Fettsäuren des Zwetschenbranntweines bieten die Ergebnisse der Untersuchung keine Anhaltspunkte.

Die Analyse der einzelnen freien Fettsäuren, die aus dem Zwetschenbranntweine abgetrennt wurden, bzw. deren Baryumsalzen führte zu folgenden Zahlen:

K a p r i n s ä u r e (C₁₀H₂₀O₂).

	gefunden	berechnet
Baryumgehalt des Baryumsalzes	28,92 %	28,69 %
Schmelzpunkt der Säure	28—29° C.	30° C.

K a p r o n s ä u r e (C₆H₁₂O₂).

	gefunden	berechnet
Baryumgehalt des Baryumsalzes	36,92 %	37,40 %
Schmelzpunkt der Säure	unter 0°	— 1,5° C.

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1893. 8. 212 und 217.

Kaprin säure (C₈H₁₆O₂).

	gefunden	berechnet
Baryumgehalt des Baryumsalzes	32,72 %	32,42 %
Schmelzpunkt der Säure	13—13,5° C. 16,5° C.	

Die von der wässerigen Potaschelösung getrennte ölige Flüssigkeit enthielt die neutralen, hochsiedenden Bestandtheile des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes, vornehmlich die höher siedenden Ester. Da eine Trennung der Ester durch fraktionirte Destillation nicht ausführbar schien, die Trennung der in denselben enthaltenen Säuren aber wohl möglich war, wurde das Del mit alkoholischer Kalilauge verseift und darauf alle flüchtigen Bestandtheile, zuletzt mit Wasserdampf, abdestillirt. Die im Rückstande sich findenden Kalisalze der Ester Säuren wurden mit Schwefelsäure zersetzt, die freigemachten Säuren in Aether gelöst, dieser verdunstet, die Säuren im Exsikkator getrocknet und gewogen.

Das Verhalten der Säuren bewies, daß sie neben höheren Fettsäuren reichliche Mengen von Benzoesäure enthielten. Das Säuregemisch war bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmolz im Wasserbade unter Entwicklung stechend saurer Dämpfe und erstarrte beim Herausnehmen aus dem heißen Wasserbade sofort, wobei sich große Krystallblätter abschieden; Mischungen von Fettsäuren zeigen ein solches Verhalten nicht. Die feste Säuremischung begann bei 18 bis 19° C. zu schmelzen; beim weiteren Erwärmen hinterblieb in dem Röhrchen ein ungeschmolzenes Skelet, das erst bei über 70° C. schmolz.

Man entzog dem Säuregemische die Benzoesäure durch Schütteln mit heißem Wasser, trennte die wässerige Flüssigkeit von dem ungelösten Oele und ließ sie langsam erkalten. Die Benzoesäure schied sich hierbei in großen, weißen, prächtig glänzenden Blättern ab; die Krystallblätter wurden abgeseigt, gewaschen, im Exsikkator getrocknet und gewogen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 121° C. Die Elementaranalyse führte zu folgenden Werthen:

0,3084 g Substanz gaben 0,7806 g Kohlen Säure und 0,1426 g Wasser.
 0,4127 g Substanz gaben 1,0430 g Kohlen Säure und 0,1846 g Wasser.

	gefunden		berechnet für Benzoesäure
	I	II	(C ₇ H ₆ O ₂)
Prozente Kohlenstoff	69,03	68,92	68,84
Prozente Wasserstoff	5,15	4,98	4,93

Die aus den Estern abgesehenen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren, die eine bei etwa 22° C. schmelzende Fettmasse bildeten, wurden mit heißer Baryumhydratlösung fraktionirt gefällt:

	Nummer der Fällung:					
	1	2	3	4	5	Mutterlange
Prozente Baryum	27,13	29,04	30,64	32,89	34,74	37,63
Schmelzpunkt der freigemachten Fettsäuren	29°	24,5°	17°	11°	unter 0°	

Auch unter den Ester Säuren des Zwetschenbranntweines ist eine höhere Fettsäure als die Kaprin säure enthalten. Durch weitere fraktionirte Fällung der aus der ersten Fällung freigemachten Fettsäuren erhielt man ein Baryumsalz mit 25,17 % Baryum, dessen Säure bei etwa 33° C. schmolz. Der niedrige Schmelzpunkt beweist, daß hier eine Mischung von Kaprin säure mit einer höheren Fettsäure, keineswegs aber eine wenigstens annähernd reine Fettsäure vorlag. Da eine weitere Fraktionirung der Säuren aus Mangel an Material nicht

ausführbar war, konnte die Natur der als Ester im Zwetschenbranntweine vorkommenden hohen Fettsäuren nicht näher festgestellt werden. Dagegen wurden die Baryumsalze der Kaprinsäure, Kaprylsäure und Kapronsäure in einigermaßen reinem Zustande gewonnen und analysirt.

K a p r i n s ä u r e ($C_{10}H_{20}O_2$).

	gefunden	berechnet
Baryumgehalt des Baryumsalzes	28,75 %	28,69 %
Schmelzpunkt der Säure	29—29,5° C.	30° C.

K a p r y l s ä u r e ($C_8H_{16}O_2$).

	gefunden	berechnet
Baryumgehalt des Baryumsalzes	32,59 %	32,42 %
Schmelzpunkt der Säure	14,5—15° C.	16,5° C.

K a p r o n s ä u r e ($C_6H_{12}O_2$).

	gefunden	berechnet
Baryumgehalt des Baryumsalzes	37,25 %	37,40 %
Schmelzpunkt der Säure	unter 0°	— 1,5° C.

Auch die Pelargonsäure scheint unter den Ester Säuren des Zwetschenbranntweines mit einiger Sicherheit nachgewiesen zu sein, wie die folgende Analyse darthut:

P e l a r g o n s ä u r e ($C_9H_{18}O_2$).

	gefunden	berechnet
Baryumgehalt des Baryumsalzes	30,66 %	30,47 %
Schmelzpunkt der Säure	10—10,5° C.	12,5° C.

Doch muß bemerkt werden, daß gewisse Mischungen von Kaprinsäure mit niederen Fettsäuren ganz ähnliche Zahlen geben können. Denanthsäure ($C_7H_{14}O_2$) vermochte man unter den Ester Säuren des Zwetschenbranntweines nicht nachzuweisen.

Die von den Kalisalzen der Ester Säuren abdestillirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Nach dem Verdampfen des in dem Rückstande enthaltenen Aethylalkohols, der von der Verseifung der Ester mit alkoholischem Kali herrührte, hinterblieb eine kleine Menge eines Deles, die man wog. Das Del enthielt, wie der Geruch und die Reaktion mit Anilin und Salzsäure bewiesen, noch deutliche Mengen Amylalkohol, Benzaldehyd und Furfurol. Die Stoffe verursachten indessen nur einen, allerdings recht merkbaren, Neben-geruch; der Hauptgeruch des Deles war stark und unverkennbar der nach getrockneten Zwetschen. Das Material reichte in keiner Weise aus, den nach Zwetschen riechenden Stoff von den übrigen Bestandtheilen zu trennen; weder auf chemischem Wege noch durch fraktionirte Destillation hatte man Aussicht, zu einem befriedigenden Ziele zu gelangen. Trotzdem der charakteristisch riechende Stoff nachweislich mit anderen Körpern verunreinigt war, führte man doch eine Elementaranalyse des getrockneten Deles aus, um womöglich dadurch einen gewissen Einblick in die Zusammensetzung dieses hochsiedenden Bestandtheiles des Zwetschenbranntweines zu erlangen. 0,1427 g des Deles gaben 0,3993 g Kohlen Säure und 0,1620 g Wasser, entsprechend 76,31 % Kohlenstoff und 12,64 % Wasserstoff.

Es ist als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen, daß in dem höchst siedenden Antheile des Zwetschenbranntwein-Nachlaufes ein Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O$, vielleicht gemischt mit einem

Terpen $C_{10} H_{16}$, enthalten ist. Von neutralen, über $140^{\circ} C.$ siedenden, nicht verseifbaren und nicht aldehydartigen Stoffen sind bisher in den verschiedenen Branntweinen nur wenige beobachtet worden. In erster Linie wäre an die höheren Alkohole, insbesondere den Hexylalkohol und den Heptylalkohol, zu denken, die thatsächlich, auch von dem Verfasser, aus Branntweinen isolirt wurden. Es ist nicht ausgeschlossen, ja bis zu einem gewissen Grade sogar nicht unwahrscheinlich, daß diese hohen Alkohole in dem Zwetschenbranntweine vorkommen. In dem zuletzt gewonnenen Oele können sie aber nicht den Hauptbestandtheil ausmachen, da dessen Geruch ein ganz anderer, viel stärker obstartiger war. Es bleibt vielmehr fast nur noch die Annahme übrig, daß das Oel ein Terpenhydrat enthielt; denn für die Anwesenheit eines sauerstofffreien Terpens liegen keine Anhaltspunkte vor. Hiermit stimmen die äußeren Eigenschaften des Oeles gut überein. Der Geruch war außerordentlich intensiv und charakteristisch, haftete lange an den mit Spuren desselben befeuchteten Fingern und erfüllte selbst in sehr kleiner Menge ein großes Zimmer mit dem unverkennbaren Zwetschengenuche. Beim Stehen an der Luft verharzte das Oel bald, wobei der frische, kräftige Obstgeruch allmählich verschwand und einem andern, wenig angenehmen, nicht definirbaren Geruche Platz machte. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen zwar, wie zu erwarten war, in Folge der Beimischung anderer Stoffe nicht mit der Zusammensetzung der Terpenhydrate $C_{10} H_{18} O$ überein; diese enthalten 77,90 % Kohlenstoff und 11,71 % Wasserstoff. Berücksichtigt man aber die Art der beigemischten Stoffe, so findet man, daß die Zahlen der Elementaranalyse der Annahme der Gegenwart eines Terpenhydrates wenigstens nicht widersprechen.

Der Zwetschenbranntwein war erheblich reicher an dem neutralen, nicht verseifbaren, nach Zwetschen riechenden Bestandtheile als der Kirschbranntwein an ähnlichen Stoffen. Bereits vorher (S. 27) wurde erwähnt, daß auch die gesammten Nachdestillate des Zwetschenbranntweines noch deutliche, durch ihren starken Geruch sich bemerkbar machende Mengen dieses Stoffes enthielten, während die Nachdestillate des Kirschbranntweines ein charakteristisch riechendes Terpenhydrat nicht erkennen ließen; der Umstand, daß der riechende Stoff in so großen Massen Wasser vertheilt war, und die leichte Veränderlichkeit des in kleinen Mengen abgeschiedenen Stoffes an der Luft verhinderten leider eine nähere Untersuchung desselben auch hier.

Die vorstehenden Darlegungen führen zu der Annahme, daß in dem Zwetschenbranntweine ein hoch siedendes ätherisches Oel enthalten ist, das bereits in den reifen Zwetschen vorkommt, die Gährung überdauert und bei der Destillation des Branntweines in diesen mit übergeht. Die reifen Zwetschen haben ein kräftiges und charakteristisch fruchtartiges Aroma, und zwar in weit höherem Grade als die Kirschchen; besonders stark tritt dieses Aroma bei dem Uebergießen getrockneter Zwetschen mit heißem Wasser auf. Das ätherische Oel des Zwetschenbranntweines riecht ganz unverkennbar nach Zwetschen, woraus geschlossen werden darf, daß dasselbe nicht bei der Gährung neu entsteht, sondern fertig gebildet aus dem Rohmaterial stammt. Thatsächlich haben die aus anderen Pflaumenarten, die ein von den Zwetschen völlig abweichendes Aroma haben, hergestellten Branntweine stets das unverkennbare Aroma der verwendeten Früchte. Von J. Boussingault¹⁾ ist dies z. B. bei dem Mirabellenbranntweine, der im Reichslande öfter dargestellt wird, zweifellos festgestellt worden; auch von

¹⁾ Annal. chim. phys. [4.] 1866. 8. 210.

dem Pfirsichbranntweine gilt das Gleiche. Es ist bekannt, daß sich in dieser Hinsicht die einzelnen Obstarten verschieden verhalten; während bei einigen, z. B. den Pflaumen und auch bei gewissen Traubensorten (Riesling, Traminer, Muskateller) das natürliche Aroma bei der Gährung erhalten bleibt, wird es bei anderen Obstarten, z. B. in besonders ausgesprochenem Maße bei den Erdbeeren, durch die Gährung vollständig zerstört.

Bei der Gährung der Zwetschen wird das natürliche Aroma der Früchte nicht nur nicht zerstört, sondern es scheint sogar eine Konzentrirung desselben in dem Branntweine stattzufinden. Es ist zweifellos, daß der als ätherisches Del bezeichnete Bestandtheil des Zwetschenbranntweines trotz seiner kleinen Mengen einen erheblichen Antheil an dem Aroma und dem Fruchtgeruche und Fruchtgeschmacke dieses Branntweines hat und somit bis zu einem gewissen Grade werthbestimmend wird. J. Neßler¹⁾ sagt hierüber Folgendes: „Der größere oder geringere Werth der aus Früchten gebrannten Wasser wird in erster Linie durch mehr oder weniger Fruchtgeschmack bedingt. In der Welt-Ausstellung in Wien 1873 waren z. B. sehr viele Slibowitz (Zwetschenwasser aus slavischen Ländern) ausgestellt, welche von den Preisrichtern ihres starken Fruchtgeschmackes halber (sie werden aus kleinen sehr reifen Zwetschen dargestellt) als sehr werthvoll bezeichnet wurden, obwohl die Mehrzahl derselben nicht rein schmeckend war.“ . . . „Werden echte, aus Früchten gebrannte Wasser so lange bei etwa 60° C. eingedampft, bis der Weingeist verdunstet ist, so zeigen die zurückbleibenden Flüssigkeiten den spezifischen Geruch der verwendeten Früchte; es ist dies ganz besonders bei gutem Zwetschenwasser in hohem Grade der Fall.“

Die Brenner legen den größten Werth darauf, daß ihr Destillat möglichst reich an dem Aroma, d. h. dem ätherischen Oele der reifen Zwetschen ist. Das erste Destillat, der sogenannte Rohbrand, ist stets reich an diesem Oele, enthält aber meist noch andere Stoffe, die ihn etwas scharf und wenig rein schmeckend machen. Zur Beseitigung dieser Stoffe wird eine zweite Destillation, also gewissermaßen eine unvollkommene Rektifikation des ersten Destillates, des Rohbrandes, vorgenommen. Der hierbei gewonnene „Läuterbrand“ hat einen viel schwächeren Fruchtgeruch und Geschmack als der Rohbrand, weil das hochsiedende ätherische Del, der wesentlichste Träger dieses Geruches und Geschmackes, bei dem Läutern größtentheils zurückbleibt. Zur Erhöhung des Fruchtaromas des Läuterbrandes pflegen daher die Brenner dem Rohbrande vor der Destillation besonders gute und reife vergohrene Zwetschen zuzusetzen. Welche Bedeutung das ätherische Del der reifen Zwetschen für den Zwetschenbranntwein hat, ergibt sich auch daraus, daß nach M. Petrowitsch²⁾ häufig künstlicher Zwetschenbranntwein dadurch hergestellt wird, daß man anderen Branntwein, z. B. Tresterbranntwein, auf gedörrten Zwetschen liegen läßt. Das in dem Rohmaterial bereits vorgebildete ätherische Del ist ohne Zweifel der einzige wirklich charakteristische Bestandtheil des Zwetschenbranntweines, der diesen von allen übrigen Branntweinen durch Geruch und Geschmack unterscheidet. Um so bedauerlicher ist es, daß es nicht gelungen ist, dieses ätherische Del näher zu charakterisiren; zur Abscheidung dieses Oeles in reinem Zustande und eingehenderen Untersuchung desselben müßte eine so große Menge Zwetschenbranntweinfuselöl verarbeitet werden, wie sie voraussichtlich so bald nicht in den Händen eines Chemikers vereinigt sein wird.

¹⁾ Arch. Pharm. [3.] 1881. 19. 161.

²⁾ Ztschr. analyt. Chemie 1886. 25. 195.

Es erübrigte nun noch die Bestimmung des Gehaltes des Zwetschenbranntweines an Glycerin und an nichtflüchtigen Extrakt- und Mineralbestandtheilen. Wie bereits bei der Untersuchung des Kirschbranntweines¹⁾ festgestellt wurde, enthalten die in primitiver Weise mit Hilfe der denkbar einfachsten Destillirvorrichtungen gewonnenen Branntweine merkliche Mengen des schwer flüchtigen Glycerins. Dieser Stoff findet sich als regelmäßiges Erzeugniß der Gährung stets in den vergohrenen Maischen. Die Zwetschenmaischen sind ganz besonders „dick“, sie werfen beim Kochen große Blasen und schäumen stark; dabei wird nicht nur ein Theil des schwerflüchtigen Glycerins, sondern auch eine geringe Menge nichtflüchtiger Extrakt- und Mineralbestandtheile von den Wasser- und Alkoholdämpfen mit übergerissen. Man darf annehmen, daß bei der zur Zerlegung des Zwetschenbranntweines von dem Verfasser vorgenommenen Rectifikation mit Hilfe der Kolonne keine Spur Glycerin in das Destillat überging. Sobald aber der den Dephlegmator speisende Wasserzufluß abgestellt und der noch übrige Inhalt der Destillirblase mit vollem Dampf nach Möglichkeit abdestillirt wurde, war auch dem Glycerin Gelegenheit zum Verdampfen gegeben; dasselbe mußte sich dann neben freien Fettsäuren in dem „dritten Nachlaufe“, d. h. den ohne Dephlegmation gewonnenen Nachdestillaten finden. Man machte die Nachdestillate schwach alkalisch und engte sie stark ein; alsdann destillirte man die Salzlösung aus dem Sandbade im luftverdünnten Raume bis fast zur Trockenheit, nahm den Rückstand noch zweimal mit Wasser auf und destillirte wiederum zur Trockenheit. Neben Wasser mußte sich im Destillate das etwa vorhandene Glycerin vorfinden.

Es stand zu erwarten, daß nicht das gesammte in dem Zwetschenbranntweine enthaltene Glycerin unter den hier vorliegenden Bedingungen überdestilliren würde, daß vielmehr der größere Theil in der Blase und auf den Siebböden zurückbleiben würde. Man sammelte daher den in der Blase verbliebenen Rückstand auf; da an der Destillirkolonne eine Vorrichtung angebracht war, mittels deren man die ganze Kolonne mit Wasser ausspülen konnte, that man auch dies und sammelte das Spülwasser. Beide Flüssigkeiten wurden stark eingengt und alsdann das Glycerin aus dem Sandbade im luftverdünnten Raume abdestillirt. Die Glycerinlösung, die andere organische Stoffe nicht mehr enthalten konnte, wurde in einem kleinen Kölbchen mit Kugelaufsatz konzentriert und in einem Meßzylinder auf einen Raum von 50 ccm gebracht. Man bestimmte die Dichte der Lösung mit Hilfe eines Dichtefläschchens (Pyknometers) und das Brechungsvermögen mit dem großen Abbé'schen Refraktometer; die Dichte betrug bei 15° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, $d_{15}^{15} = 1,0107$, der Brechungscoefficient bei 15° C. $n = 1,3389$.

Nach dem Abdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes hinterblieb eine fast farblose, dicke Flüssigkeit, die süß schmeckte und beim Erhitzen mit Kaliumbifusfat Alkolein entwickelte; damit ist die Anwesenheit von Glycerin erwiesen. Bei der Elementaranalyse der bei 110° getrockneten öligen Flüssigkeit wurden folgende Zahlen erhalten:

	0,2247 g Substanz gaben 0,3588 g Kohlensäure und 0,2036 g Wasser.	
	gefunden	berechnet für Glycerin (C ₃ H ₈ O ₃)
Prozente Kohlenstoff	43,55	39,12
Prozente Wasserstoff	10,09	8,72

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. 11. 325.

Sowohl der Kohlenstoff- als auch der Wasserstoffgehalt des dickflüssigen Oeles ist beträchtlich höher als der des Glycerins. Während der hohe Wasserstoffgehalt auf eine Beimischung von Wasser zurückgeführt werden könnte, weist der hohe Kohlenstoffgehalt auf die Gegenwart eines anderen organischen, kohlenstoffreicheren Körpers hin. Nach Analogie früherer Untersuchungen wird man in der Annahme nicht fehlgehen, daß der Zwetschenbranntwein neben Glycerin noch Isobutylenglykol $(\text{CH}_3)_2 = \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$ enthält und daß dieser Stoff dem abgetrennten Glycerin beigemischt ist; das Isobutylenglykol enthält 53,32 % Kohlenstoff und 11,14 % Wasserstoff. Nimmt man an, daß das aus dem Zwetschenbranntweine abgetrennte dickflüssige Del nur aus Glycerin und Isobutylenglykol besteht, so berechnet man aus dem Kohlenstoffgehalte der Mischung, daß diese aus 69 % Glycerin und 31 % Isobutylenglykol besteht. Eine Trennung dieser beiden Stoffe war nicht ausführbar.

Zur Bestimmung des Gehaltes des Zwetschenbranntweines an nichtflüchtigen Extrakt- und Mineralbestandtheilen wurde nach und nach $\frac{1}{2}$ Liter in einer flachen Platinschale, wie sie für die Extraktbestimmung im Weine vorgeschrieben ist, auf dem Wasserbade verdampft, der Verdampfungsrückstand $2\frac{1}{2}$ Stunden im Trockenschranke getrocknet und gewogen. Dann wurde der Rückstand mit kleiner Flamme verascht und die Asche gewogen. Der Kupfergehalt der Asche wurde einerseits gewichtsanalytisch durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, andererseits elektrolytisch bestimmt.

c. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung des gewöhnlichen Zwetschenbranntweines.

Vorbemerkung. Bei der Untersuchung des Kirschbranntweines wurde gefunden,¹⁾ daß ein Theil der darin enthaltenen Blausäure in freiem Zustande, ein Theil aber an Benzaldehyd gebunden als Benzaldehydcyanhydrin oder Mandelsäurenitril $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$ vorhanden ist. Es ergab sich, daß in dem untersuchten gewöhnlichen Zwetschenbranntweine keine Spur freie Blausäure enthalten, daß vielmehr die gesammte Blausäure in gebundenem Zustande zugegen war. Man verfuhr bei der Zusammenstellung der Ergebnisse in der Weise, daß man die gesammte gebundene Blausäure als Benzaldehydcyanhydrin in Anrechnung brachte; jedem Gramm gebundener Blausäure entsprechen gemäß der Formel 4,92 g Benzaldehydcyanhydrin. Von dem gefundenen Gesamt-Benzaldehyde wurde ferner die Menge Benzaldehyd, die hiernach mit Blausäure verbunden war, abgezogen und der Unterschied als freier Benzaldehyd aufgeführt. Die Ester, die sämmtlich in der Form ihrer durch Verseifen gewonnenen Säuren bestimmt wurden, sind durchweg als Aethyl ester berechnet worden, da Ester höherer Alkohole nur in verschwindend kleiner Menge in dem Zwetschenbranntweine enthalten sein können. Das Kupfer wurde einerseits als metallisches Kupfer, andererseits als essigsaures Kupfer aufgeführt, da es voraussichtlich in letzterer Form im Branntweine enthalten ist.

In 100 Litern des untersuchten Zwetschenbranntweines von der Dichte $d \left(\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C.} \right) = 0,9378$ wurden gefunden:

Aethylalkohol	38430 g
Acetaldehyd	9,2 "
Acetal	2,8 "

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. 11. 357.

Ameisensäure	1,4 g
Essigsäure	63,2 "
Normale Buttersäure	4,1 "
Höhere Fettsäuren (Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure und eine höhere Fettsäure, vielleicht Palmitinsäure)	4,5 "
Ameisensäure-Aethyl ester	3,0 "
Essigsäure-Aethyl ester	79,4 "
Normaler Buttersäure-Aethyl ester	3,7 "
Ester höherer Fettsäuren (der Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure, einer höheren Fettsäure [Palmitinsäure?]) und vielleicht der Pelargonsäure)	12,3 "
Normaler Propylalkohol	18 "
Isobutylalkohol	41 "
Amylalkohol	194 "
Gesamte Blausäure	3,18 "
Freie Blausäure	0 "
Gebundene Blausäure	3,18 "
Benzaldehydcyanhydrin	15,65 "
Freier Benzaldehyd	2,8 "
Benzoësäure	1,7 "
Benzoësäure-Aethyl ester	6,6 "
Furfurol	2,3 "
Ammoniak einschließlich kleiner Mengen organischer Basen	0,57 "
Neutrale, nicht verfeisbare, ölige, hochsiedende Bestandtheile von angenehmem, charakteristischem Zwetschengeruche (ätherisches Del oder Terpenhydrat?)	etwa 3 "
Glycerin und Isobutylenglykol	etwa 3 "
Extrakt	12,4 "
Mineralbestandtheile	4,5 "
Metallisches Kupfer	0,21 "
Dem Kupfergeh. entsprechendes krystallisiertes essigsaures Kupfer $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$	0,66 "

Auf 100000 Gewichtstheile Aethylalkohol in dem Zwetschenbranntweine kommen:

Acetaldehyd	23,9 g
Acetal	7,3 "
Ameisensäure	3,6 "
Essigsäure	164,4 "
Normale Buttersäure	10,7 "
Höhere Fettsäuren (Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure und eine höhere Fettsäure, vielleicht Palmitinsäure)	11,7 "
Ameisensäure-Aethyl ester	7,8 "
Essigsäure-Aethyl ester	206,6 "
Normaler Buttersäure-Aethyl ester	9,6 "
Ester höherer Fettsäuren (der Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure, einer höheren Fettsäure [Palmitinsäure?]) und vielleicht der Pelargonsäure	32,0 "
Normaler Propylalkohol	47 "
Isobutylalkohol	107 "
Amylalkohol	505 "
Gesamte Blausäure	8,27 "
Freie Blausäure	0 "
Gebundene Blausäure	8,27 "
Benzaldehydcyanhydrin	40,79 "
Freier Benzaldehyd	7,3 "
Benzoësäure	4,4 "
Benzoësäure-Aethyl ester	17,2 "
Furfurol	6,0 "
Ammoniak einschließlich kleiner Mengen organischer Basen	1,48 "

Neutrale, nicht verseifbare, ölige, hochsiedende Bestandtheile von angenehmem, charakteristischem Zwetschengeruche (ätherisches Del oder Terpenhydrat?) . . .	etwa 8 g
Glycerin und Isobuthylglykol	etwa 8 „
Extrakt	32,2 „
Mineralbestandtheile	11,7 „
Metallisches Kupfer	0,55 „
KrySTALLISIRTES essigsäures Kupfer	1,73 „

2. Die Zusammenetzung des Zwetschenbranntwein=Spätbrandes.

Der Spätbrand war, ebenfalls im Reichslande, in der Weise hergestellt worden, daß das Gährfaß, nachdem die Gährung der Hauptsache nach vollendet war, fest zugeschlagen und die Maische über ein halbes Jahr stehen gelassen wurde; erst nach Ablauf dieser Zeit wurde der Zwetschenbranntwein=Spätbrand abdestillirt. Diese Art der Darstellung bringt es mit sich, daß der Spätbrand reicher an aromatisch riechenden und sonstigen Nebenbestandtheilen der Gährung ist. Vor Allem werden das Fruchtfleisch der Zwetschen und die Zwetschenkerne vollständiger ausgelaugt, wodurch diejenigen Stoffe, die den Fruchtgeruch und =geschmack des Zwetschenbranntweines bewirken, sowie die den Kernen entstammenden flüchtigen Bestandtheile, Benzaldehyd und Blausäure, in größeren Mengen in das Destillat gelangen. Wenn auch zur Zeit des Zuschlagens des Gährfassens die Gährung der Hauptsache nach vollendet ist, so findet doch auch später noch eine langsame Nachgährung statt; die „weingare“ Zwetschenmaische enthält thatsächlich noch kleine, gar nicht so unerhebliche Mengen reduzierenden Zuckers. Es ist möglich, daß bei dieser, unter ungünstigen Bedingungen verlaufenden Nachgährung mehr Nebenbestandtheile (sogenannte alkoholische Verunreinigungen) gebildet werden als bei der flott und unter günstigeren Verhältnissen vor sich gehenden Hauptgährung. Von besonderer Bedeutung ist der Umstand, daß in der vergohrenen Zwetschenmaische lebhaftere Oxydationsvorgänge stattfinden, die wesentliche Veränderungen auch der flüchtigen, in das Destillat übergehenden Gährungserzeugnisse im Gefolge haben. Der Alkohol wird zum Theil zu Aldehyd und Essigsäure, der Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydirt; der Aldehyd kann sich mit Alkohol zu Acetal verbinden. Ferner aber schreitet die Ueberführung der freien Säuren in Ester, die Esterifizierung, beim Stehen der Maische immer weiter fort; daß die Bildung von Säureestern, die sämmtlich einen angenehmen, aromatischen Geruch haben, von größtem Einflusse auf die Geruchs- und Geschmackseigenschaften des Zwetschenbranntweines ist, bedarf nicht der Begründung.

Daß derartige Veränderungen beim Stehen der vergohrenen Zwetschenmaische wirklich auftreten, wurde bei mehreren Proben, die man in längeren Zwischenräumen untersuchte, bestätigt gefunden; sowohl der Gehalt an Aldehyd als auch an freien Säuren und an Estern nahm ganz erheblich, innerhalb zweier Jahre um mehr als 80 % zu. Der Spätbrand ist daher unter sonst gleichen Verhältnissen stets reicher an aromatischen Nebenbestandtheilen als der gewöhnliche Zwetschenbranntwein; wegen seines stärkeren Fruchtaromas und Fruchtgeschmackes steht er auch höher im Preise und wird von Kennern mehr geschätzt.

Der zur Untersuchung vorliegende Zwetschenbranntwein=Spätbrand war farblos und hatte die Dichte $d \left(\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} \text{ C.} \right) = 0,9513$; er enthielt 40,57 Maaßprozent oder 33,88 Gewichtsprozent Alkohol oder 32,20 g Alkohol in 100 cem. Der Spätbrand hatte den dem Zwetschenbranntweine eigenthümlichen Fruchtgeruch und Fruchtgeschmack in hohem Maaße. Ueber die Unter=

suchung, die in derselben Weise wie die des gewöhnlichen Zwetschenbranntweines ausgeführt wurde, ist im Einzelnen nur wenig zu erwähnen. Die Butterssäure erwies sich auch hier als normale, ebenso der Butterssäureester. Unter den höheren Fettsäuren fand sich ebenfalls eine solche mit höherem Kohlenstoffgehalte als die Kaprinsäure, doch gelang es nicht, die Natur dieser Säure festzustellen; dasselbe gilt von den höheren Fettsäureestern. Von höheren Alkoholen wurden normaler Propylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol gefunden. Letzterer erwies sich wiederum als ein Gemisch von aktivem und inaktivem Amylalkohol; das optische Drehungsvermögen der Mischung, mit dem Wild'schen Polaristrobometer bestimmt, ergab sich zu $[\alpha]_D^{20} = -1,03^\circ$. Freie Blausäure fehlte in dem Spätbrände vollständig; die gesammte Blausäure war in gebundenem Zustande vorhanden. Freie Benzoësäure wurde nur in geringer Menge gefunden, sie war größtentheils in Ester übergeführt. Furfurol war nur in so geringen Spuren vorhanden, daß es im Branntweine selbst nicht mehr nachweisbar war. Von Basen war vorwiegend Ammoniak vorhanden, das von kleinen Mengen organischer Aminbasen begleitet war; Pyridin und andere hochmolekulare Basen von üblem Geruche konnten nicht nachgewiesen werden. Das neutrale, nicht verseifbare, hochsiedende Del, das wesentlich zu dem Fruchtgeruche des Zwetschenbranntwein-Spätbrandes beiträgt, konnte nicht näher gekennzeichnet werden. Das aus dem Spätbrände abgeschiedene Glycerin war ebenfalls mit Isobutylenglykol gemischt; aus dem Kohlenstoffgehalte der Mischung berechnete man einen Gehalt von 23 % Isobutylenglykol.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung des Zwetschenbranntwein-Spätbrandes.

In 100 Litern des untersuchten Zwetschenbranntwein-Spätbrandes von der Dichte $d\left(\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{ C.}\right) = 0,9513$ wurden gefunden:

Aethylalkohol	32200 g
Acetaldehyd	8,0 "
Acetal	1,7 "
Ameisensäure	1,5 "
Essigsäure	138,7 "
Normale Butterssäure	3,9 "
Höhere Fettsäuren (Kaprinsäure, Kaprilsäure, Kaprinsäure und eine höhere Fettsäure, vielleicht Palmitinsäure)	2,1 "
Ameisensäure-Aethyl ester	2,8 "
Essigsäure-Aethyl ester	92,3 "
Normaler Butterssäure-Aethyl ester	4,5 "
Ester höherer Fettsäuren (der Kaprinsäure, Kaprilsäure, Kaprinsäure, einer höheren Fettsäure [Palmitinsäure?] und vielleicht der Pelargonensäure)	14,2 "
Normaler Propylalkohol	16 "
Isobutylalkohol	25 "
Amylalkohol	121 "
Gesammte Blausäure	2,63 "
Freie Blausäure	0 "
Gebundene Blausäure	2,63 "
Benzaldehydcanhydrin	12,94 "
Freier Benzaldehyd	3,3 "
Benzoësäure	Spur
Benzoësäure-Aethyl ester	10,2 "
Furfurol	Spur

Ammoniak einschließlic kleiner Mengen organischer Basen	1,27 g
Neutrale, nicht verseifbare, ölige, hochsiedende Bestandtheile von angenehmem, Charakteristischem Zwetschengenuche (ätherisches Del oder Terpenhydrat?) . .	etwa 4 „
Glycerin und Isobutylenglykol	etwa 5 „
Extrakt	29,8 „
Mineralbestandtheile	9,3 „
Metallisches Kupfer	1,06 „
Dem Kupfergehalte entsprechendes krystallisiertes essigsaures Kupfer ($C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$	3,34 „

Auf 100000 Gewichtstheile Aethylalkohol in dem Zwetschenbranntwein=Spätbrände kommen:

Acetaldehyd	24,8 g
Acetal	5,3 „
Ameisensäure	4,7 „
Essigsäure	430,8 „
Normale Butter säure	12,1 „
Höhere Fettsäuren (Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure und eine höhere Fett= säure, vielleicht Palmitinsäure)	6,5 „
Ameisensäure-Aethyl ester	8,7 „
Essigsäure-Aethyl ester	286,7 „
Normaler Butter säure-Aethyl ester	14,0 „
Ester höherer Fettsäuren (der Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure, einer höheren Fettsäure [Palmitinsäure ?] und vielleicht der Pelargonsäure)	44,1 „
Normaler Propylalkohol	50 „
Isobutylalkohol	78 „
Amylalkohol	376 „
Gesamte Blausäure	8,17 „
Freie Blausäure	0 „
Gebundene Blausäure	8,17 „
Benzaldehydhydrin	40,2 „
Freier Benzaldehyd	10,2 „
Benzoesäure	Spur
Benzoesäure-Aethyl ester	31,7 „
Furfurol	Spur
Ammoniak einschließlic kleiner Mengen organischer Basen	3,94 „
Neutrale, nicht verseifbare, ölige, hochsiedende Bestandtheile von angenehmem, Charakteristischem Zwetschengenuche (ätherisches Del oder Terpenhydrat?) . .	etwa 12 „
Glycerin und Isobutylenglykol	etwa 16 „
Extrakt	92,6 „
Mineralbestandtheile	28,9 „
Metallisches Kupfer	3,29 „
Krystallisiertes essigsaures Kupfer	10,37 „

B. Die Untersuchung des Zwetschenbranntweines im Kleinen.

a. Ergebnisse früherer Untersuchungen über Zwetschenbranntwein.

Während der Kirschbranntwein einen weitverbreiteten Handelsartikel bildet und überallhin in ziemlich beträchtlichen Mengen versandt wird, hat der Zwetschenbranntwein vorwiegend nur eine örtliche Bedeutung für die Gegenden, in denen er in größerer Menge hergestellt wird; in einzelnen Ländern spielt er indessen auch als Gegenstand des Handels eine nicht unerhebliche Rolle. Dieser Umstand ist ohne Zweifel die Ursache gewesen, daß der Zwetschenbranntwein bisher so selten Gegenstand eingehender chemischer Untersuchung gewesen ist, während der ihm nahestehende Kirschbranntwein schon früher und verhältnißmäßig häufig auf seine Zusammensetzung und Eigenschaften geprüft worden ist.

Wohl zuerst haben sich J. Neßler¹⁾ sowie J. Neßler und M. Barth²⁾ mit der Untersuchung des Zwetschenbranntweines beschäftigt. Sie richteten ihr besonderes Augenmerk auf den Gehalt des Zwetschenbranntweines an Kalk, da von anderer Seite der Anspruch erhoben wurde, unverfälschter Zwetschenbranntwein dürfte als reines Destillat keine nichtflüchtigen Bestandtheile enthalten. Neßler und Barth setzen auseinander, warum diese Ansicht irrig ist. Bei der Destillation des Zwetschenbranntweines in den üblichen primitiven Apparate werden Theile der dickflüssigen, stark schäumenden Maische mit übergerissen und gelangen so in das Destillat. Vielfach ist ferner eine Verdünnung des Destillates mit Wasser erforderlich, um es auf den von den Konsumenten gewünschten Alkoholgehalt zu bringen, namentlich dann, wenn der Rohbrand nochmals destillirt (geläutert) und dadurch konzentriert worden ist. Wird hierbei Brunnenwasser verwendet, wie dies fast ausnahmslos der Fall ist, so gelangt Kalk in den Branntwein; in Folge des stets vorhandenen Säuregehaltes der Branntweine bleibt der Kalk größtentheils in Lösung (höchstens das Calciumsulfat fällt aus). Immerhin kann aber die Bestimmung der Mineralbestandtheile und des Kalkes unter Umständen zur Entdeckung einer absichtlichen Verfälschung des Zwetschenbranntweines mit Wasser (und Spiritus) führen, da in unverfälschtem Branntweine der Kalkgehalt nur gering sein kann. Sämmtliche von Neßler und Barth untersuchten Fruchtbranntweine enthielten geringe Mengen Extrakt und Mineralbestandtheile, worunter auch Kalk. Der Gehalt der Fruchtbranntweine an freier Säure, als Essigsäure berechnet, schwankte zwischen 0,02 und 0,23 % und betrug in der Mehrzahl der Fälle 0,03 bis 0,05 %. Ein Einfluß des Säuregehaltes auf die Güte der Fruchtbranntweine konnte nicht beobachtet werden; erst bei einem Gehalte von 0,15 % wurde die Säure durch den Geschmack erkannt. Den Kupfergehalt bestimmten Neßler und Barth kolorimetrisch mittelst Ferrochankaliumlösung; von 4 Zwetschenbranntweinproben enthielten 2 nur Spuren Kupfer und 2 weniger als 2 mg Kupferacetat im Liter. Die Zwetschenbranntweine gaben die Furfurolreaktion mit Anilin und Salzsäure ziemlich stark; nach dem Verfahren von L. Marquardt³⁾ konnte Amylalkohol in den Zwetschenbranntweinproben nicht nachgewiesen werden. Im Uebrigen beschränkten sich Neßler und Barth bei der Beurtheilung und Werthschätzung des Zwetschenbranntweines auf Geruchproben, indem sie nach den bekannten Verfahren (Verreiben des Branntweines in der Hand, Verdunsten des Branntweines bei niedriger Temperatur u. s. w.) die Riechstoffe möglichst konzentrierten.

Eine Anzahl Zwetschenbranntweine sowie eine Probe Pfirsichbranntwein aus Südbungarn und den angrenzenden Gebieten wurden von M. Petrowitsch⁴⁾ untersucht. In diesen Gegenden gilt der Zwetschenbranntwein als der feinste einheimische Branntwein; den größten Ruf genießt der Zwetschenbranntwein aus Syrmien, namentlich der sogenannte Klosterbranntwein aus den dortigen 12 serbischen Klöstern. Petrowitsch bestimmte die Dichte der Branntweine bei 15,5° C. und entnahm den zugehörigen Alkoholgehalt der Alkoholtafel von Fehner. Die freie Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge unter Verwendung von Lackmus als Indikator titriert und als Essigsäure berechnet. Zur Bestimmung des Rückstandes wurde eine abgemessene Menge Branntwein in einem Platintiegel auf dem Wasserbade eingedampft und der Verdampfungs-

¹⁾ Arch. Pharm. 1881. 219. 161.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1883. 22. 33.

³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1882. 15. 1565.

⁴⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1886. 25. 195.

rückstand bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet. Der getrocknete Abdampf-
rückstand hatte ein glänzendes, gummiartiges Aussehen und war gelblich bis schwarzbraun gefärbt;
er verkohlte unter Ausstoßung dichter, weißer, brenzlich riechender Dämpfe und hinterließ meist
nur wenig, mitunter auch mehr Asche, die mit verdünnter Salzsäure aufbraute, also Karbonate
enthielt. Der Zwetschenbranntwein kommt in den hier in Betracht kommenden Ländern gelbbraun
in den Handel. Die am meisten geschätzte natürliche goldbraune Farbe, die sich erst nach
längerem Lagern entwickelt, wird vielfach durch Zusatz von Zuckerfarbe (Zuckercouleur) nachgeahmt;
Petrowitsch fand in einem derartigen, sonst vortrefflichen Zwetschenbranntweine (Kloster-
branntweine) 0,500 g Extrakt und 0,238 g direkt reduzierenden Zucker in 100 ccm. Der Pfirsich-
branntwein hatte eine grünliche Farbe.

Die Untersuchung der Zwetschenbranntweine und des Pfirsichbranntweines führte zu
folgenden Ergebnissen:

Nummer	B e z e i c h n u n g	Alter Jahre	Dichte bei 15,5° C. $d \left(\begin{matrix} 15,5^{\circ} \\ 15,5^{\circ} \end{matrix} \text{C.} \right)$	Alkohol Volam- prozent	Freie Säure als Essigsäure berechnet	Abdampf- rückstand (Extrakt)	Mineral- bestandtheile
					g in 100 ccm		
1	Zwetschenbranntwein aus Cerevic (Syrmien)	1	0,9489	41,87	0,086	0,018	—
2	Zwetschenbranntwein aus Komoriste (Banat)	2	0,9383	47,89	0,078	0,008	—
3	Zwetschenbranntwein aus Risfalu (Baranha)	3	0,9493	41,62	0,138	0,025	—
4	Zwetschenbranntwein aus M. Theresiopel	4	0,9601	34,31	0,138	0,108	—
5	Zwetschenbranntwein aus Bosnien	neu	0,9687	27,09	0,219	0,079	0,033
6	Desgl.	neu	0,9681	27,64	0,208	0,073	0,035
7	Desgl.	neu	0,9737	22,27	0,240	0,080	—
8	Pfirsichbranntwein aus Pantshowa	1	0,9671	28,54	0,186	0,040	—

Im Jahre 1894 theilte Viktor Bedrödi ¹⁾ die Ergebnisse der Untersuchung einer Anzahl
Zwetschenbranntweine des Handels mit. Er bestimmte die Dichte, den Alkoholgehalt, die freien
(flüchtigen) Säuren und die Blausäure; ferner mischte er den Branntwein mit der halben
Menge Wasser (es ist nicht angegeben, ob Gewichts- oder Raumtheil gemeint ist) und stellte
fest, ob er sich durch Abscheidung von Fuselölbestandtheilen trübte oder nicht. Die von
Bedrödi ermittelten Zahlen sind in dem folgenden Tafelchen zusammengestellt. Dabei sei
bemerkt, daß die Angaben Bedrödi's sehr ungenau sind. Es ist nicht mitgetheilt, auf welche
Weise und bei welcher Temperatur die Dichte der Branntweine bestimmt wurde. Bei dem
Alkoholgehalte fehlt die Angabe, ob die mitgetheilten Zahlen Raumprocente, Gewichtsprocente
oder Gramm Alkohol in 100 ccm darstellen. Es ist nicht zu ersehen, wie die flüchtigen
Säuren bestimmt wurden, in welcher Weise sie berechnet wurden (z. B. als Essigsäure) und ob
Gewichtsprocente Säuren oder Gramm Säuren in 100 ccm Branntwein gemeint sind. Ferner
ist das Verfahren, nach dem die Blausäure bestimmt wurde, nicht mitgetheilt. Die Prüfung
auf Fuselöl wurde in der vorher angegebenen Weise durch Mischen mit Wasser ausgeführt;
auftretende Trübung wurde als „Reaktion auf Fuselöl“ angesehen. Ueberhaupt scheinen die

¹⁾ Zeitschr. Nahrungsm.-Unters., Hyg., Waarenkunde 1894. 8. 189.

Bedrödi'schen Zahlen mit Vorsicht aufgenommen werden zu müssen. Es werden z. B. fünf Zwetschenbranntweine mit der Dichte 0,950 aufgeführt, deren Alkoholgehalt wie folgt angegeben wird: 33,5, 36,5, 40,6, 40,6, und 42,9 %; vier Branntweine von der Dichte 0,930 sollen 46,8, 47,8, 49,3 und 50,5 % Alkohol, zwei Branntweine von der Dichte 0,940 sollen 42,6 und 44,7 % Alkohol enthalten. Diese großen Unterschiede im Alkoholgehalte bei gleicher Dichte könnten nur durch wechselnde und sehr beträchtliche Extraktmengen verursacht sein. Da die Zwetschenbranntweine nur einen ganz geringen Extraktgehalt aufweisen, sind die von Bedrödi gefundenen Zahlen unmöglich, sie müssen auf einem Irrthum oder Versehen beruhen. Alle Branntweine waren gefärbt.

Nr.	Bezeichnung der Zwetschenbranntweine	Dichte	Alkohol	Flüchtige Säuren	Blausäure	„Fujesöl“
1	Im kleinen Kessel gebrannt	0,930	50,5	0,046	0,006	starke Reaktion
2	Erdélyországi ó szilvorium	0,945	41,6	Spur	0,001	Spur
3	Valódi ó szilvorium	0,930	49,3	0,050	0	0
4	Zárda szilvorium	0,950	36,5	Spur	0	0
5	Szerémi szilvorium	0,930	46,8	Spur	0	0
6	O erdélyi szilvorium	0,930	47,8	Spur	0	0
7	Szerémi szilvorium	0,950	40,6	0,050	Spur	Spur
8	Erdélyi szilvorium	0,940	44,7	Spur	0	0
9	Szirmai szilvorium	0,950	42,9	Spur	Spur	0
10	Uj szilvorium	0,925	50,9	0,050	Spur	Spur
11	Szerémi ó szilvorium	0,943	38,5	0,050	0,001	Spur
12	Kis üstön fött szilvorium	0,935	45,7	Spur	0,005	Spur
13	Erdei szilvorium	0,940	42,6	Spur	0	0
14	Szerémi szilvorium	0,950	40,6	0,050	Spur	Spur
15	Erdélyi szilvorium	0,950	33,5	Spur	Spur	0

Die Proben Nr. 1 und 12 hält Bedrödi für echt, da sie bestimmbare Mengen Blausäure enthielten und sich auf Wasserzusatz deutlich trübten. Nr. 2, 7, 10, 11 und 14 bezeichnet er als Mischungen, die nur einen kleinen Zusatz von Zwetschenbranntwein erhalten hätten, da sie nur kaum noch mit Sicherheit nachweisbare Spuren Blausäure aufwiesen und sich mit Wasser nur ganz schwach trübten. Die übrigen Branntweinproben, in denen er Blausäure nicht nachweisen konnte und die auf Zusatz von Wasser klar blieben, sieht Bedrödi als Kunstprodukte ohne eine Spur von echtem Zwetschenbranntwein an. Alle Branntweinproben enthielten kleine, nicht bestimmbare Mengen Benzaldehyd.

M. Mansfeld¹⁾ untersuchte innerhalb dreier Jahre 6 Zwetschenbranntweinproben und bediente sich dabei folgender Verfahren²⁾: Der Alkohol wurde durch Destillation der Branntweine mit Alkali und Ermittlung der Dichte des Destillates mit Hilfe des Dichteschälchens (Pycnometers), der Extraktgehalt durch Eindampfen von 50 ccm Branntwein in einer flachen Platinschale, wie sie für die Extraktbestimmung im Weine vorgeschrieben ist, auf dem Wasserbade und 2 $\frac{1}{2}$ stündiges Trocknen bei 100° C. bestimmt. Die Säuren wurden mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titrirt, die Ester mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Normalalkalilauge verseift und der Alkali-Ueberschuß mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zurück-

¹⁾ Zeitschr. allgem. österr. Apoth.-Vereins 1895. 33. 705; 1896. 34. 717; 1897. 35. 636. Zeitschr. Nahrungsm.-Untersf., Hyg., Waarenkunde 1895. 9. 318; 1896. 10. 321.

²⁾ Zeitschr. allgem. österr. Apoth.-Vereins 1891. 29. 21 und 41; 1894. 32. 755; Zeitschr. Nahrungsm.-Untersf., Hyg., Waarenkunde 1894. 8. 306.

titriert; die freien Säuren wurden als Essigsäure, die Ester als Essigäther berechnet. Die Aldehyde wurden kolorimetrisch mit Rosanilinbисульфит (einer durch schweflige Säure entfärbten Zuckersinlösung) durch Vergleich mit Lösungen von Acetaldehyd von bekanntem Gehalte bestimmt; das Furfurol wurde ebenfalls kolorimetrisch mit essigsaurem Anilin bestimmt. Die höheren Alkohole wurden nach dem Chloroform-Ausschüttelungsverfahren von Köse ermittelt und als Amylalkohol in Rechnung gezogen. Zur Bestimmung der Basen wurde in dem sauren Destillationsrückstände des Branntweines nach dem Kjeldahl'schen Verfahren der Stickstoff bestimmt; die Basen sind auf Ammoniak berechnet.

	Sibowig	Sibowig				
		echtes Destillat	Verschnittswaare	ungarischer	aus konfisziertem Obst	
Alkohol (Volumprozent)	63,60	34,25	43,50	50,06	52,44	46,40
Extrakt (Gramm in 100 ccm)	—	0,206	0,054	0,054	0,0088	0,0092
Verunreinigungen des Alkohols (Gramm in 100 ccm)						
Säuren, als Essigsäure berechnet	0,053	0,144	0,079	0,053	0,029	0,062
Aldehyde, als Acetaldehyd berechnet	0,013	0,0066	0,0031	0,0038	0,0076	0,0121
Furfurol	0,0034	0,020	0,0006	0,0006	0,0013	0,0012
Höhere Alkohole, auf Amylalkohol berechnet	0,138	0,129	0,097	0,0153	0,080	0,066
Ester, als Essigäther berechnet	0,095	0,106	0,043	0,062	0,111	0,208
Basen, als Ammoniak berechnet	0,0002	0,003	0,0006	—	—	—
Auf 100 Raumtheile wasserfreien Alkohols berechnet:						
Säuren	0,083	0,420	0,182	0,105	0,055	0,134
Aldehyde	0,020	0,019	0,0071	0,0076	0,0144	0,026
Furfurol	0,0056	0,058	0,0013	0,0012	0,0025	0,0026
Höhere Alkohole	0,215	0,377	0,222	0,0306	0,153	0,123
Ester	0,149	0,310	0,099	0,123	0,211	0,447
Basen	0,0003	0,0087	0,0013	—	—	—
Summe der Verunreinigungen des Alkohols	0,473	1,183	0,512	0,267	0,436	0,733
Verhältniß der höheren Alkohole zu den Estern	1,44	1,22	2,24	0,25	0,72	0,27

In einem anderen Zwetschenbranntweine fand M. Mansfeld ¹⁾ mehr als 0,2 Volumprozent Fuselöl, auf Amylalkohol berechnet.

A. Petermann ²⁾ untersuchte einen Zwetschen- und einen Mirabellenbranntwein mit folgendem Ergebnisse:

	Zwetschenbranntwein	Mirabellenbranntwein
	Gramm in 100 ccm	
Alkohol	42,2	46,3
Fuselöl nach dem Köse'schen Verfahren	0,06	1,42
Ester, als Aethylacetat berechnet	0,06	—
Säure, als Essigsäure berechnet	0,015	—
Aldehyde, kolorimetrisch mit Rosanilinbисульфит bestimmt	0,004	0,009
Furfurol, kolorimetrisch mit Anilin und Essigsäure bestimmt	0,0029	0,0005
Basen, als Stickstoff ausgebrüht	0,00009	0,00044

¹⁾ Zeitschr. Nahrungsm. Unterf. Hyg. Waarenkunde 1894. 8. 298.

²⁾ Recherches de chimie et de physiologie appliquées à l'agriculture. 1894, Band 2.

Ähnlicher Verfahren wie M. Mansfeld bediente sich Alf. Riche¹⁾ bei der Untersuchung französischer Zwetschenbranntweine. Er bestimmte jedoch die höheren Alkohole nach Abscheidung der Aldehyde kolorimetrisch durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure; als Vergleichsstoff diente dabei Isobutylalkohol. Die Untersuchungen von Riche führten zu folgenden Ergebnissen.

	Saumur	Saumur	Gray
Alkohol (Volumprozent)	60,5	61,0	59,4
Extrakt (Gramm in 100 ccm)	0,076	0,002	0,020
Verunreinigungen des Alkohols (Gramm in 100 ccm)			
Säuren, als Essigsäure berechnet	0,038	0,064	0,066
Aldehyde, als Acetaldehyd berechnet	0,0155	0,0090	0,0111
Furfurol	0,0011	0,0009	0,0009
Höhere Alkohole, als Isobutylalkohol berechnet	0,174	0,146	0,063
Ester, als Essigäther berechnet	0,094	0,151	0,073
Auf 100 Raumtheile wasserfreien Alkohols berechnet:			
Säuren	0,063	0,105	0,111
Aldehyde	0,026	0,0148	0,0187
Furfurol	0,0018	0,0015	0,0015
Höhere Alkohole	0,288	0,239	0,161
Ester	0,155	0,248	0,123
Summe der Verunreinigungen des Alkohols	0,534	0,608	0,415
Verhältniß der höheren Alkohole zu den Estern	0,53	1,04	0,76

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde von E. Amthor und J. Zink²⁾ eine ausführliche Abhandlung „Zur Beurtheilung der Edelbranntweine“ veröffentlicht, in der die Ergebnisse der Untersuchung einer größeren Anzahl von solchen Branntweinen mitgetheilt werden. Darunter befinden sich 22 Kirschbranntwein-, 9 Zwetschenbranntwein-, 5 Mirabellenbranntwein-, 3 Heidelbeerbranntwein-, 3 Tresterbranntwein-, 2 Himbeerbranntweinproben und je 1 Probe Schlehenbranntwein, Hollunderbranntwein, Enzianbranntwein und ein aus Zwetschen und Birnen hergestellter Branntwein. Amthor und Zink konnten bestätigen, daß sowohl im Kirschbranntweine als auch im Zwetschen-, Mirabellen- und Schlehenbranntweine ein Theil der Blausäure in gebundenem Zustande enthalten ist. Bei ihren Untersuchungen bedienten sie sich folgender Verfahren. Der Alkohol wurde aus der Dichte der Branntweine unter Zugrundelegung der Alkoholtafel des Verfassers abgeleitet; in den Fällen, wo eine Fuselölbestimmung nach Röse ausgeführt wurde, wurde die Dichte des mit Alkali destillirten Branntweines bestimmt und daraus der Alkoholgehalt abgeleitet. Zur Bestimmung der Säure wurden 50 ccm Branntwein mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titirt. Die Bestimmung der Ester erfolgte durch Verseifen von 50 ccm neutralisirtem Branntwein mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali am Rückflußkühler und Zurücktitriren des Alkalis mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure. Sie ermittelten ferner die leichtflüchtigen Ester, indem sie von 100 ccm Branntwein nach Zusatz von 25 ccm Wasser 100 ccm abdestillirten und den Estergehalt des Destillates bestimmten. Das Fuselöl wurde nach dem Röse'schen Verfahren bestimmt. Zur

¹⁾ Journ. pharm. chim. [6]. 1895. 2. 368.

²⁾ Forschungsber. 1897. 4. 362.

Feststellung der Gesamtblausäure und der freien Blausäure wurde das Volhard'sche Restverfahren angewandt (Zusatz einer überschüssigen Menge titrierter Silberlösung zu dem Branntweine, Abfiltriren des Cyan-silbers und Zurücktitriren des überschüssigen Silbers im Filtrate mit Rhodanammioniumlösung unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator); bei der Bestimmung der Gesamtblausäure wurde zuvor das Benzaldehydcyanhydrin durch Ammoniak zerlegt. Weiter wurde auf Furfurool mit Anilin und Essigsäure und auf Aldehyde mit Rosanilinbisulfid geprüft und folgender Verdünnungsversuch mit Wasser gemacht: 10 ccm Branntwein wurden mit dem gleichen Raumintheile destillirten Wassers gemischt; nach 25 Minuten beobachtete man die aufgetretene Trübung.

Die verdienstvollen Untersuchungen von Amthor und Zink führten bezüglich der Zwetschen-, Mirabellen- und Schlehenbranntweine zu folgenden Ergebnissen:

Nr.	Bezeichnung der Branntweine	Dichte $d\left(\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} \text{ C.}\right)$	Alkohol				Zinkst. 1)	Milligramm in 100 ccm.				Kupfer	Furfuroreaktion mit Anilin und Essigsäure	Aldehydreaktion mit Rosanilin-bisulfid	Wasser-verb. inung
			Säure, als Essigsäure berechnet	Ester, als Essigsäure berechnet 1)	Gramm in 100 ccm.	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure	Benzaldehyd-cyanhydrin						
Zwetschenbranntweine															
1	Elf.-Lothring. Metz	0,9340	39,79	—	0,122	—	1,34	1,00	0,34	1,69	zieml. stark	stark	schwach	Trüb.	
2	„ Ruffach	0,9386	38,72 ²⁾	0,052	0,147	0,23	3,32	1,34	1,98	9,74	0	deagl.	deagl.	schw. Trüb.	
3	„ Zabern	0,9336	40,13	0,041	0,147	—	0,85	0,70	0,15	0,73	zieml. stark	deagl.	deagl.	Trüb.	
4	„ Thann	0,9396	37,18 ²⁾	0,019	0,118	0,06	0,41	0	0,41	2,02	0	deagl.	zieml. stark	opalis.	
5	„ Metz	0,9380	37,92	0,074	0,185	—	0,70	—	—	—	0	deagl.	sehr schwach	—	
6	„ — 1894	0,9311	41,18	0,081	0,188	—	2,75	—	—	—	1,67	—	—	—	
7	„ Scharrsburg 1893	0,9322	40,70	0,028	0,143	—	2,25	—	—	—	—	stark	sehr schwach	Trüb.	
8	Badisches. Achern 1892	0,9354	39,35 ²⁾	0,063	0,111	0,07	0,15	—	—	—	zieml. stark	stark	sehr schwach	schw. Trüb.	
Mirabellenbranntweine.															
9	Elf.-Lothring. Zabern	0,9373	38,21 ²⁾	0,065	0,148	0,18	2,24	1,00	1,24	6,12	zieml. stark	stark	sehr schwach	opalis.	
10	„ Lothring. ger 1894	0,9393	37,79 ²⁾	0,031	0,129	0,11	4,25	—	—	—	deagl.	deagl.	deagl.	deagl.	
11	Elf.-Lothring. Barr 1893	0,9321	40,74	0,134	0,282	—	4,00	—	—	—	—	deagl.	schwach	deagl.	
12	Badisches 1892	0,9258	43,22	0,050	0,195	—	1,37	0,74	0,63	3,09	zieml. stark	deagl.	sehr schwach	deagl.	
13	„ Durlach 1893	0,9295	41,78	0,033	0,087	—	—	—	—	—	schwach	deagl.	zieml. stark	Trüb.	
Schlehenbranntwein.															
14	Elf.-Lothring. Ruffach	0,9459	35,57 ²⁾	0,009	0,078	0,21	5,12	1,50	3,62	17,83	0	zieml. stark	zieml. stark	Trüb.	

Ein von Amthor und Zink untersuchter, aus einem Gemische von Zwetschen und Birnen hergestellter Branntwein aus Durlach (1893er) von der Dichte $d\left(\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} \text{ C.}\right) = 0,9246$

¹⁾ Amthor und Zink drücken den Gehalt der Branntweine an Estern durch Angabe der Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali aus, die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Branntwein erforderlich sind; sie bezeichnen diese Zahl als Esterzahl des Branntweines. Um diese Esterzahlen mit den von anderer Seite ermittelten Zahlen vergleichbar zu machen, wurden sie in der vorliegenden Tabelle durch Multiplikation mit 0,0088 auf Acetylacetat umgerechnet.

²⁾ In diesen Fällen wurde der Alkoholgehalt aus der Dichte des mit Alkali destillirten Branntweines abgeleitet, bei den übrigen aus der Dichte des Branntweines selbst.

enthielt in 100 cem: 43,67 g Alkohol, 0,058 g Säure, als Essigsäure berechnet, 0,394 g Gesamt-Ester, als Essigäther berechnet, 0,50 mg Gesamtblausäure, 0,63 mg Kupfer; die Furfuroreaktion trat stark, die Aldehydreaktion mit Rosanilinbifulfid ziemlich stark ein und beim Mischen mit dem gleichen Raumtheile Wasser trat eine Trübung auf. Weiter versetzten Amthor und Zink eine bereits abdestillirte Zwetschenmaische mit Zucker, ließen diesen vergähren und destillirten den Branntwein ab. Derselbe hatte die Dichte $d\left(\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\text{C.}\right) = 0,9411$ und enthielt in 100 cem: 36,96 g Alkohol, 0,073 g Säure, als Essigsäure berechnet, 0,182 g Gesamt-Ester, als Essigäther berechnet; er war frei von Blausäure. Die Furfuroreaktion trat stark, die Aldehydreaktion mit Rosanilinbifulfid sehr schwach ein; beim Mischen mit dem gleichen Raumtheile Wasser blieb der Branntwein klar.

b. Beobachtungen des Verfassers.

1. Ueber den Gehalt des Zwetschenbranntweines an Blausäure und die Form, in der diese vorhanden ist.

Die Frage, ob der Zwetschenbranntwein Blausäure enthält oder nicht, ist bald bejahend, bald verneinend beantwortet worden. Die ersten hierher gehörenden Untersuchungen wurden von Joseph Boussingault¹⁾ ausgeführt. Er bestimmte die Blausäure durch Titriren mit Kupfersulfatlösung in ammoniakalischer Lösung nach dem von C. Mohr²⁾ angegebenen Verfahren. Dieses Verfahren beruht auf der Thatfache, daß beim Zusammenbringen von Kupfersulfatlösung mit einer ammoniakalischen Blausäurelösung sich zunächst eine farblose Doppelverbindung $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{CNNH}_4$ bildet; erst wenn sämtliche Blausäure in diese Doppelverbindung übergeführt ist, entsteht durch weiter zugesetzte Kupferlösung das tief blaue Kupferoxyd-Ammoniak. Die Endreaktion ist somit durch das Auftreten einer blauen Färbung bedingt; jeder bei der Titration verbrauchten Molekel Kupfersulfat entsprechen 4 Molekel Blausäure. Dem Verfahren haften zwei Mängel an: das Ammoniak kann zerlegend auf die Blausäure einwirken und die Endreaktion ist schwer zu erkennen, da das Auge für die blaue Farbe nur wenig empfindlich ist und diese erst bei einem erheblichen Ueberschusse an Kupfer erkennt. Boussingault verwandte eine Lösung von 23,09 g krySTALLIRTEM Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) in 1 Liter Wasser, von der 1 cem genau 0,01 g Blausäure anzeigt. Er prüfte Zwetschenbranntwein, der in Gegenwart der Zwetschenkerne vergohren war. Da die Probe durch das Lagern im Fasse gelb geworden war, destillirte er von 300 cem Branntwein 200 cem ab; das Destillat war farblos, hatte in hohem Grade das Aroma der Zwetschen, dagegen nicht den geringsten an Kirschbranntwein erinnernden Geruch. 100 cem Destillat erforderten nach Zusatz von 10 cem Ammoniak 0,4 cem Kupferlösung, bis eine nicht mehr verschwindende deutliche Blaufärbung auftrat. 100 cem destillirtes Wasser verbrauchten unter denselben Umständen ebenfalls 0,4 cem Kupferlösung bis zur beständigen Blaufärbung; Boussingault schloß hieraus, daß der Zwetschenbranntwein, wenn auch die Frucht in Gegenwart der Kerne vergohren ist, frei von Blausäure ist. Dieses Ergebniß ist um so seltsamer, als Boussingault selbst beobachtete, daß die Zwetschensamen bei der Destillation mit Wasser ebensoviel und oft sogar mehr Blausäure liefern als die Kirschensamen. Auch in einem Mira-

¹⁾ Annal. chim. phys. [4]. 1866. 8. 210.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 1855. 94. 198.

bellenbranntweine, der durch Vergähren des von sämtlichen Kernen befreiten Fruchtflisches dargestellt war, konnte Boussingault Blausäure nicht finden; er folgerte daraus, daß in dem Fruchtflische der Pflaumen die Elemente der Blausäure fehlen. Es ist indessen festzustellen, daß das von Boussingault angewandte Verfahren zum Nachweise und zur Bestimmung kleiner Mengen Blausäure nur wenig geeignet ist.

G. Brigel¹⁾ giebt an, der Zwetschenbranntwein habe keinen „Steingeruch“, d. h. Geruch nach Blausäure, da vor der Gährung die Steine vollkommen entfernt würden; mit Guajakinktur, die durch Blausäure und Kupferlösung blau gefärbt wird, gebe Zwetschenbranntwein nur eine ganz schwache Blaufärbung. Brigel bezweifelt die Gegenwart der Blausäure im Zwetschenbranntweine.

Boussingault²⁾ theilt mit, daß sich Zwetschenbranntwein auf Zusatz von Guajakinktur tiefblau färbte, Mirabellenbranntwein erst nach Verlauf von einigen Minuten; weiterhin führt er aus, daß sich die Zwetschenbranntweine mit Guajakinktur im Allgemeinen nur langsam blaufärben. Dieses Verhalten deutet indessen nicht auf die Gegenwart von Blausäure hin, sondern Boussingault stellte fest, daß sich ganz schwache alkoholische Kupferacetatlösungen genau wie der Zwetschenbranntwein verhielten; letzterer würde hiernach frei von Blausäure sein.

J. Neßler³⁾ beobachtete, daß bei zwei Zwetschenbranntweinproben auf Zusatz von Guajakinktur sehr schwache Blaufärbung eintrat; eine Schlußfolgerung zog er hieraus nicht. J. Neßler und M. Barth⁴⁾ beschäftigten sich zwar eingehend mit dem Blausäuregehalte des Kirschbranntweines, über den des Zwetschenbranntweines äußerten sie sich indessen nicht. M. Petrowitsch⁵⁾ fand die vielfach verbreitete Meinung, daß in jedem Zwetschenbranntweine kleine Mengen Blausäure enthalten seien, nicht bestätigt; in den von ihm untersuchten Proben konnte er nicht einmal Spuren Blausäure nachweisen. Welcher Verfahren er sich hierbei bediente, ist nicht angegeben.

Im Gegensatz hierzu stellte V. Bedrödi⁶⁾ den Satz auf, daß jeder echte Zwetschenbranntwein deutlich nachweisbare Mengen Blausäure enthalte; in dem Verdunstungsrückstande des Zwetschenbranntweines konnte er mit Silbernitrat sowohl direkt als auch nach dem Zusätze von Ammoniak und darauf folgendes Ansäuern mit Salpetersäure Blausäure nachweisen. Zwetschenbranntweine, die keine Blausäure enthalten, bezeichnet Bedrödi als Kunstprodukte. Auch M. Mansfeld⁷⁾ wies im Zwetschenbranntweine Blausäure nach, er giebt aber nicht an, nach welchem Verfahren dies geschah. A. Riche⁸⁾ thut bei seinen Untersuchungen von französischen Zwetschenbranntweinen eines etwaigen Blausäuregehaltes keine Erwähnung. Die Angaben, die sich in der Literatur über den Blausäuregehalt des Zwetschenbranntweines finden, sind hiernach sehr widersprechend.

Erst C. AmtThor und J. Zink⁹⁾ berücksichtigten bei ihren Untersuchungen den Um-

¹⁾ Neues Repert. f. Pharm. 1873. 22. 297.

²⁾ Compt. rend. 1874. 79. 832.

³⁾ Arch. Pharm. 1881. 219. 170.

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chemie 1883. 22. 33.

⁵⁾ Ztschr. analyt. Chemie 1886. 25. 195.

⁶⁾ Ztschr. Nahr.-Unt., Hyg., Waarenkunde 1894. 8. 189.

⁷⁾ Ztschr. allgem. österr. Apoth.-Vereins 1895. 33. 705; 1896. 34. 717; Ztschr. Nahr.-Unt., Hyg., Waarenkunde 1895. 9. 318; 1896. 10. 321.

⁸⁾ Journ. pharm. chim. [6]. 1895. 2. 368.

⁹⁾ Forschungsber. 1897. 4. 362.

stand, daß in den Steinobstbranntweinen nur ein Theil der Blausäure in freiem Zustande, ein Theil aber an Benzaldehyd gebunden vorhanden ist. Sie fanden in allen von ihnen geprüften Steinobstbranntweinen (Zwetschenbranntwein, Mirabellen- und Schlehenbranntwein) Blausäure und zwar in folgenden Mengen:

Nr.	Bezeichnung der Branntweine	Gesamt- blausäure	Freie Blausäure	Gebundene Blausäure	Benzaldehyd- cyanhydrin	Von der gesammten Blausäure sind				
						frei	gebunden			
						Milligramm im Liter		Prozent		
Zwetschenbranntwein.										
1.	Elfaß-Lothringen, Metz	13,4	10,0	3,4	16,9	74,6	25,4			
2.	„ Rufach	33,2	13,4	19,8	97,4	40,4	59,6			
3.	„ Zabern	8,5	7,0	1,5	7,3	82,3	17,7			
4.	„ Thann	4,1	0	4,1	20,2	0	100			
5.	„ Metz	7,0	—	—	—	—	—			
6.	„ — 1894	27,5	—	—	—	—	—			
7.	„ Scharburg 1892	22,5	—	—	—	—	—			
8.	Baden, Achern 1892	1,5	—	—	—	—	—			
Mirabellenbranntwein.										
9.	Elfaß-Lothringen, Zabern	22,4	10,0	12,4	61,2	44,6	55,4			
10.	„ Lothringer 1894	42,5	—	—	—	—	—			
11.	„ Barr 1893	40,0	—	—	—	—	—			
12.	Baden, 1892	13,7	7,4	6,3	30,9	54,1	45,9			
Schlehenbranntwein.										
13.	Elfaß-Lothringen, Rufach	51,2	15,0	36,2	178,3	29,3	70,7			

Von den 13 Pflaumenbranntweinen wurden 7 auf ihren Gehalt an freier und gebundener Blausäure geprüft. Sie enthielten sämmtlich gebundene Blausäure; freie Blausäure fehlte nur bei einer Probe.

Durch die im folgenden Abschnitte beschriebenen Versuche wird mit Sicherheit bewiesen, daß jeder echte Zwetschenbranntwein unter normalen Verhältnissen Blausäure enthalten muß. Die Blausäure ist indessen nur zum Theil in freiem Zustande im Zwetschenbranntweine enthalten, zum Theil aber in gebundenem Zustande, so daß sie die direkten Blausäurereaktionen, z. B. die Guajak-Kupferprobe und die Silbernitratprobe, nicht mehr giebt. Hier liegen demnach die Verhältnisse ebenso wie bei dem Kirschbranntweine¹⁾. Ein gewisser Unterschied besteht jedoch zwischen diesen beiden Branntweinarten. Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen enthält der Kirschbranntwein neben gebundener Blausäure in der Regel noch größere oder kleinere Mengen freier Blausäure; daher giebt der Kirschbranntwein fast stets mit Guajakinktur und Kupferlösung die blaue Blausäurereaktion. Von den ziemlich zahlreichen Forschern, die sich mit der Untersuchung von Kirschbranntwein befaßt haben²⁾, ist E. Schumacher-Kopp³⁾ der einzige, der mittheilt, daß reine Kirschbranntweine diese Reaktion auf freie Blausäure mitunter nicht gäben.

Bei dem Zwetschenbranntweine scheinen die Verhältnisse etwas anders zu liegen. Hier

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. **11.** 359.

²⁾ Eine Zusammenstellung findet sich in Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. **11.** 350.

³⁾ Chem.-Ztg. 1889. **13.** 466.

scheint das Fehlen der freien Blausäure die Regel zu sein, während das Vorhandensein derselben seltener zu beobachten ist; auch die beiden von dem Verfasser untersuchten Zwetschenbranntweine enthielten nur gebundene Blausäure. Immerhin muß die Frage noch offen gelassen werden, ob dieses Verhalten des Zwetschenbranntweines in der Natur der Sache begründet ist, oder ob die bisherigen Beobachtungen auf einem Zufalle beruhen. Zur Zeit ist es nicht möglich, einen Grund anzugeben, warum sich in dieser Hinsicht der Zwetschenbranntwein anders verhalten soll als der Kirschbranntwein. Das Beobachtungsmaterial ist bis jetzt noch sehr gering, doch wird sich die Frage bei weiterer Prüfung einer genügenden Zahl von Zwetschenbranntweinproben leicht entscheiden lassen¹⁾. Die Prüfung auf freie Blausäure ist ungemein einfach. Einige Kubikzentimeter des Branntweines werden in einem Probir Röhrchen mit einigen Tropfen Guajakharztinktur und einem Tropfen einer verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt; stülpt man das Probir Röhrchen um, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von freier Blausäure mehr oder weniger stark blau. Die Guajakharztinktur wird durch Ausziehen von Guajakholzspänen mit starkem Alkohol erhalten; statt den Branntwein mit dieser Tinktur zu versetzen, kann man auch einige Guajakholzspänchen unmittelbar in den Zwetschenbranntwein bringen, dessen Alkohol eine genügende Menge Guajakharz auflöst.

Zum Nachweis der gebundenen Blausäure im Zwetschenbranntweine muß diese zunächst aus ihrer Verbindung frei gemacht werden; dies geschieht zweckmäßig mit Natronlauge. Einige Kubikzentimeter Zwetschenbranntwein werden in einem Probir Röhrchen mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Man läßt die Natronlauge 1 bis 2 Minuten einwirken, setzt dann verdünnte Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion, hierauf einige Tropfen Guajak-tinktur und einen Tropfen verdünnte Kupfersulfatlösung hinzu und stülpt das Probir Röhrchen um; enthält der Branntwein gebundene Blausäure, so färbt sich die Flüssigkeit blau. Enthält ein Branntwein gleichzeitig freie und gebundene Blausäure, so führt man die Guajak-Kupferproben mit und ohne vorherige Behandlung mit Natronlauge genau in der gleichen Weise neben einander aus; die mit Natronlauge behandelte Probe giebt dann eine deutlich sichtbare stärkere Reaktion. Ist, wie dies bei Kirschbranntwein vorkommt, soviel freie Blausäure vorhanden, daß diese allein schon eine tief dunkle Blaufärbung giebt, so muß man den Branntwein genügend verdünnen, um den Unterschied in der Stärke der Reaktionen deutlich hervortreten zu lassen.

Bei der Untersuchung des Kirschbranntweines²⁾ wurde die Frage, mit welchem anderen Bestandtheile des Branntweines die Blausäure verbunden sei, nicht experimentell beantwortet, weil zu der Zeit, als man die Beobachtung machte, daß nur ein Theil der Blausäure frei, ein anderer Theil aber in gebundenem Zustande vorhanden sei, keine hinreichende Menge des ursprünglichen Kirschbranntweines mehr zur Verfügung stand; aus Analogieschlüssen, die sich auf die in der Literatur vorliegenden Untersuchungen über Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser stützten, wurde indessen die begründete Vermuthung ausgesprochen, daß die Blausäure im Kirsch- und Zwetschenbranntweine mit dem in diesen Branntweinen enthaltenen Benz-

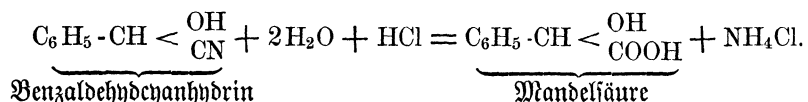
¹⁾ Die Ergebnisse der nach Abschluß dieser Arbeit erschienenen Abhandlung von Amthor und Zink sind hierbei nicht berücksichtigt worden; aus ihnen geht hervor, daß auch der Zwetschenbranntwein öfter freie Blausäure enthält.

²⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. 11. 360.

aldehyd chemisch verbunden sei. Diese Vermuthung wurde bei dem Zwetschenbranntweine experimentell bestätigt.

Die Verbindung von Benzaldehyd und Blausäure, das Benzaldehydcyanhydrin, ist ein Oxynitril oder das Nitril einer Oxysäure, nämlich der Mandelsäure oder Phenylglykolsäure, und als solches gut charakterisirt. Von den Umwandlungen dieses Körpers, die im Stande sind, ein Licht auf seine Zusammensetzung und Konstitution zu werfen, sind folgende zu nennen:

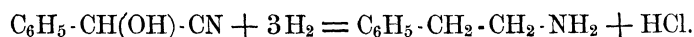
1. Beim Behandeln mit starker Salzsäure wird das Benzaldehydcyanhydrin verseift, wobei Mandelsäure entsteht:



Als Zwischenprodukt entsteht hierbei Mandelsäureamid.

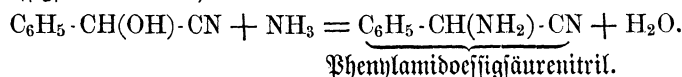
Diese Umwandlung, die für alle Cyanhydrine oder Oxynitrile charakteristisch ist, wurde bei dem Benzaldehydcyanhydrin bereits von J. L. Winckler¹⁾ beobachtet und ihre Theorie von J. Liebig²⁾ richtig ausgelegt; sie dient gegenwärtig ganz allgemein zur Herstellung von Oxysäuren, insbesondere auch der Mandelsäure.

2. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure, d. h. von Wasserstoff im Entstehungszustande, wird nach Versuchen von M. Filletti³⁾ das Benzaldehydcyanhydrin zu Phenyläthylamin reduziert:



Das Phenyläthylamin ist eine bei 193° siedende Base, die in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist und an der Luft Kohlensäure anzieht; ihr Chlorhydrat bildet glänzende, bei 217° C. schmelzende Nadeln.

3. Läßt man alkoholische Lösungen von Benzaldehydcyanhydrin und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, so wird nach J. Tiemann⁴⁾ ein Amidonitril, das Phenylamidoessigsäurenitril erhalten:



Daselbe bildet ein gelbes, allmählich erstarrendes Del, das durch Salzsäure zunächst in Phenylamidoessigsäureamid und schließlich in Phenylamidoessigsäure verwandelt wird. In gleicher Weise wirken auch substituirte Ammoniakbasen⁵⁾. Auch diese Reaction ist für alle Cyanhydrine charakteristisch.

4. Mit Hydroxylamin bilden nach J. Tiemann⁶⁾ die Nitrile Additionsprodukte, die

¹⁾ Buchner's Repert. Pharm. 37. 388; 39. 167; Annal. Chem. Pharm. 1832. 4. 242; 1836. 18. 310.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 1836. 18. 319.

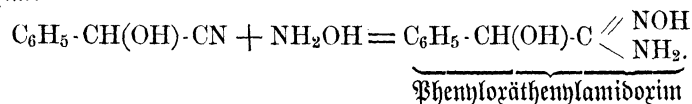
³⁾ Ber. deutsch. Chem. Gesellschaft 1879. 12. 297; vergl. auch M. Filletti und Piccini, Gazz. chim. ital. 1879. 9. 294; Ber. deutsch. Chem. Gesellschaft 1879. 12. 1700.

⁴⁾ Ber. deutsch. Chem. Gesellschaft 1880. 13. 393; J. Tiemann und E. Friedländer, ebd. 1881. 14. 1967.

⁵⁾ J. Tiemann und R. Piesl, Ber. deutsch. Chem. Gesellschaft 1881. 14. 1892; 1882; 15. 2028; J. Tiemann und R. Stefan, ebd. 1882. 15. 2034; J. Tiemann, ebd. 1882. 15. 2039.

⁶⁾ Ber. deutsch. Chem. Gesellschaft 1884. 17. 126; Fr. Groß, ebd. 1885. 18. 1074 und 2477.

als Amidoxime bezeichnet werden; aus dem Benzaldehydcyanhydrin entsteht dabei das Phenyl-
oxäthenslamidoxim:



Diese gut krystallisirende Verbindung hat saure und basische Eigenschaften und bildet mit Säuren und Basen Salze. Die Ausbeute bei der Darstellung betrug im günstigsten Falle nur 20 Prozent.

Da der Gehalt des Zwetschenbranntweines an Benzaldehydcyanhydrin nur gering und die Abscheidung dieses Körpers, bei welcher wegen der sonst eintretenden Zersetzung jedes Erwärmen vermieden werden muß, sehr zeitraubend ist, mußte man sich damit begnügen, nur eine der soeben mitgetheilten Reaktionen auszuführen. Man wählte als am einfachsten und sichersten zum Ziele führend die Umwandlung des Benzaldehydcyanhydrins in Mandelsäure und verfuhr dabei in folgender Weise:

30 Liter Zwetschenbranntwein, die man für diesen Zweck zurückgestellt hatte, wurden allmählich in einer großen Porzellanschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der zuletzt gewonnene Verdunstungsrückstand bestand aus Wasser, an dessen Oberfläche ein grünlichgelbes Oel schwamm. Man brachte den Rückstand in einen Scheidetrichter, spülte die Schale mit Aether aus und schüttelte die Flüssigkeit mehrmals mit Aether aus. Die ätherische Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Verdunstungsrückstand wurde in einem Kölbchen mit rauchender Salzsäure von der Dichte 1,19 versetzt und das Gemisch einen Tag stehen gelassen. Hierauf wurde Wasser hinzugegeben und 2 Stunden am Rückflusfühler erhitzt. Das Benzaldehydcyanhydrin wurde beim Stehen mit rauchender Salzsäure in Mandelsäureamid und dieses beim Kochen mit Wasser in Mandelsäure übergeführt. Man unterwarf die Flüssigkeit der Destillation durch Einleiten von Wasserdampf, bis kein Fuselöl mehr überging, machte sie dann alkalisch, um etwa entstandene Ester der Mandelsäure mit den Alkoholen des Fuselöles zu verseifen, destillirte mit Wasserdampf weiter, säuerte hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirte weiter, bis das Destillat keinen hervorstechenden Geruch mehr hatte; bei der Destillation gingen u. A. nicht unbeträchtliche Mengen Benzoesäure über. Den Destillationsrückstand führte man in eine Porzellanschale über, trocknete ihn dort völlig ein und erschöpfte die zurückbleibende Salzmasse mit Aether. Die ätherische Lösung wurde abgedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die wässrige Lösung mit wenig Thierkohle behandelt, alsdann eingedampft und der Rückstand mit kochendem Benzol aufgenommen. Beim Erkalten des Benzols schied sich die Mandelsäure als voluminöse Krystallmasse aus. Man saugte das Benzol ab, wusch die Krystalle mit kaltem Benzol, saugte dieses ab und trocknete die Krystalle im Exsiccator. Die Elementaranalyse hatte folgendes Ergebnis:

0,2362 g Mandelsäure gaben	0,5485 g Kohlenäure	und	0,1074 g Wasser			
0,2679 g	" "	0,6229 g	" "	0,1201 g	" "	
0,3261 g	" "	0,7560 g	" "	0,1513 g	" "	
				gefunden		berechnet für Mandelsäure
				I	II	III
Prozente Kohlenstoffe	63,33	63,41	63,22	63,16	(C ₈ H ₈ O ₃)
Prozente Wasserstoff	5,05	5,00	5,15	5,26	

Der Schmelzpunkt der Mandelsäure lag bei 118° C. Die wässrige Lösung erwies sich als optisch unwirksam. Es lag somit inaktive oder Paramandelsäure vor. Die aus Amygdalin gewonnene aktive Mandelsäure ist linksdrehend und schmilzt bei 132,8° C.

Die Identität der gewonnenen Säure mit der Mandelsäure wurde weiter durch Titrieren abgewogener Mengen derselben mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge festgestellt. Als Indikator diente Phenolphthaleïn und die Titration wurde in der heißen Säurelösung ausgeführt; der Farbumschlag war scharf und genau.

0,2363 g der Säure verbrauchten zur Sättigung 15,45 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge; dieselbe Menge reine Mandelsäure verbraucht nach der Rechnung 15,55 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge.

0,1973 g der Säure verbrauchten zur Sättigung 13,0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge; für dieselbe Menge reiner Mandelsäure berechnet man einen Verbrauch von 13,0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge.

Da bekannt ist, daß die Mandelsäure eine einbasische Säure ist, kann aus diesen Titrierversuchen in folgender Weise das Molekulargewicht dieser Säure berechnet werden. Zur Sättigung von a Gramm der Säure seien b ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge erforderlich. Bei der Sättigung der Säure mit Natronlauge entsteht das neutrale Natriumsalz der Säure. Hierbei ist die in b ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge enthaltene Menge Natrium in die Säure eingetreten und dafür eine äquivalente Menge Wasserstoff ausgetreten. In b ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-

Natronlauge sind $\frac{b \times \text{dem Atomgewicht des Natriums}}{10000} = \frac{b \cdot 23}{10000} = 0,0023 b$ Gramm Natrium enthalten; die äquivalente Menge Wasserstoff beträgt $\frac{b \times \text{dem Atomgew. des Wasserstoffes}}{10000}$

$= \frac{b \cdot 1}{10000} = 0,0001 b$ Gramm. Das Gewicht des bei der Sättigung von a Gramm der Säure mit Natronlauge entstehenden Natriumsalzes ist daher gleich $a + 0,0023 b - 0,0001 b = (a + 0,0022 b)$ Gramm. In dieser Menge Natriumsalz sind, wie vorher berechnet wurde, 0,0023 b Gramm Natrium enthalten; das Gewicht des in dem Natriumsalze mit dem Natrium verbundenen Säurerestes beträgt hiernach $a + 0,0022 b - 0,0023 b = (a - 0,0001 b)$ Gramm. Nunmehr ist zu berechnen, wieviel von dem Säurereste mit einem Gramm-Atomgewichte, d. h. mit 23 g Natrium verbunden ist. Wenn mit 0,0023 b Gramm Natrium $(a - 0,0001 b)$ Gramm Säurerest verbunden sind, so sind mit 23 g Natrium $\frac{a - 0,0001 b}{0,0023 b} \cdot 23 = \frac{a - 0,0001 b}{0,0001 b} = \left(\frac{10000 a}{b} - 1 \right)$ Gramm des Säurerestes verbunden. Die mit einem Atomgewichte Natrium verbundene Menge des Säurerestes stellt aber das Molekulargewicht des Säurerestes dar; dieses ist daher gleich $\frac{10000 a}{b} - 1$. Aus dem Säurereste wird die Säure durch Hinzutreten von 1 Atom Wasserstoff gebildet. Dessen Atomgewicht ist gleich 1. Das Molekulargewicht der freien Säure ist daher:

$$M = \frac{10000 a}{b} - 1 + 1 = \frac{10000 a}{b},$$

d. h. man erhält das Molekulargewicht einer einbasischen Säure durch Titration der Lösung einer abgewogenen Menge der Säure mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali, indem man das Gewicht der angewandten Säuremenge mit 10000 multipliziert und durch die Anzahl der zur Sättigung verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali dividirt.

Im vorliegenden Falle wurden folgende Zahlenergebnisse erhalten:

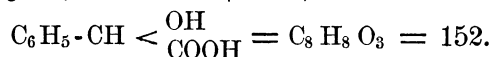
1. Angewandte Menge der Säure $a = 0,2363$ g; zur Sättigung verbraucht $b = 15,45$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali. Daher ist das Molekulargewicht der Säure:

$$M = \frac{10000 \cdot 0,2363}{15,45} = 152,9$$

2. Angewandte Menge der Säure $a = 0,1973$ g; zur Sättigung verbraucht $b = 13,0$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali. Daher ist das Molekulargewicht der Säure:

$$M = \frac{10000 \cdot 0,1973}{13,0} = 151,8.$$

Das berechnete Molekulargewicht der Mandelsäure ist:



Bei der Besprechung des Kirschbranntweines waren noch zwei weitere Fragen zurückgestellt worden, die für die Untersuchung der aus Steinobst hergestellten Branntweine von Bedeutung sind: das Verhalten des Benzaldehydcyanhydrins beim Erhitzen und bei der Destillation, sowie die Verbindungsfähigkeit von Benzaldehyd und Blausäure in verdünnter Lösung bei Gegenwart von Alkohol. Beide Fragen wurden einer experimentellen Prüfung unterworfen.

1. Ueber das Verhalten des Benzaldehydcyanhydrins beim Erhitzen und bei der Destillation.

Wölfel,¹⁾ der im Jahre 1844 das Benzaldehydcyanhydrin durch Abdampfen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure unter 100° C. dargestellt hat, giebt an, daß es bei 170° in Benzaldehyd und Blausäure zerfalle. Nach F. Tiemann und L. Friedländer²⁾ zerlegt es sich bei starkem Erhitzen in seine Bestandtheile. Weitere Versuche sind in dieser Hinsicht mit reinem Benzaldehydcyanhydrin nicht ausgeführt worden. Dagegen liegen mehrere Beobachtungen über das Verhalten des Benzaldehydcyanhydrins im Bittermandelwasser vor. S. Feldhaus³⁾ stellte fest, daß bei der Einwirkung von Emulsin auf Amygdalin bei 0° fast keine freie Blausäure auftritt; es entsteht vielmehr unter diesen Umständen neben Traubenzucker fast reines Benzaldehydcyanhydrin. Läßt man dagegen Emulsin bei höherer Temperatur auf Amygdalin einwirken, so bildet sich um so mehr freie Blausäure, je höher die Temperatur ist; schon bei Zimmertemperatur entstehen merkbare Mengen Blausäure. Durch besondere Versuche stellte Feldhaus fest, daß beim Erhitzen des Bittermandelwassers ein theilweiser Zerfall des Benzaldehydcyanhydrins in Benzaldehyd und Blausäure stattfindet, so daß der Gehalt an direkt durch Silbernitrat fällbarer Blausäure erheblich steigt; besonders stark trat dies beim Erhitzen des Bittermandelwassers im zugeschmolzenen Rohre in Gegenwart von Silbernitrat auf 170 bis 180° C. ein. Andererseits giebt Feldhaus an, bei der Destillation des Bittermandelwassers bleibe der größte Theil des Benzaldehydcyanhydrins unverändert und nur ein Theil werde zerlegt. Den Anschauungen von Feldhaus schloß sich D. Vinde⁴⁾ an. Später sprach E. Utescher⁵⁾ die Vermuthung aus, daß das Benzaldehydcyanhydrin bei der Destillation in Benzaldehyd und Blausäure zerlegt werde.

¹⁾ Pogg. Annal. Phys. Chemie 1844. 62. 444; Annal. Chem. Pharm. 1844. 52. 361.

²⁾ Ber. deutsch. Chem. Gesellschaft 1881. 14. 1967.

³⁾ Arch. Pharm. 1863. 164. 33; Ztschr. analyt. Chemie 1864. 3. 34.

⁴⁾ Pharm. Centralh. 1887. 28. 355.

⁵⁾ Pharm. Post 1894. 27. 321 und 437.

a) Verhalten des Benzaldehydcyanhydrins beim Erhitzen in stark verdünnter Lösung.

Verfahren zur Darstellung von Benzaldehydcyanhydrin sind von D. Müller,¹⁾ Fr. Urech,²⁾ A. Spiegel,³⁾ F. Tiemann und L. Friedländer⁴⁾ sowie D. Linde⁵⁾ angegeben worden. Man wählte das letztere Verfahren. 30 g Benzaldehyd, den man durch fraktionirte Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt hatte, wurden in 250 g Alkohol gelöst; man fügte eine Lösung von 20 g Cyankalium in 100 g Wasser hinzu und versetzte die Mischung allmählich unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen mit 200 g verdünnter Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 1 Gewichtstheil konzentrierter Schwefelsäure mit 5 Theilen Wasser). Nach Zusatz von Wasser wurde das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und das hinterbleibende schwachgelbe Del behufs Entfernung der darin enthaltenen freien Blausäure mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Deles im Exsikkator wurde sein Gehalt an Blausäure bestimmt. Eine abgewogene Menge des Deles wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Silbernitratlösung, hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und nach dem Umschütteln sofort mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Die durch das Ammoniak aus dem Benzaldehydcyanhydrin frei gemachte Blausäure wird hierbei als Cyan Silber gefällt. Letzteres wurde auf einem Filter von bekanntem kleinem Aschengehalte gesammelt, durch Glühen in metallisches Silber übergeführt und dieses gewogen. Hieraus läßt sich der Blausäuregehalt des Deles berechnen; jedem Gramm Silber entsprechen 0,25 g Blausäure. In 2 Versuchen fand man den Blausäuregehalt des Deles zu 17,4 und 17,7 %, im Mittel zu 17,55 %. Reines Benzaldehydcyanhydrin enthält 20,30 % Blausäure; hieraus berechnet man, daß das Del nur 86,5 % Benzaldehydcyanhydrin und noch 13,5 % unveränderten Benzaldehyd enthält. Für die beabsichtigten Versuche reichte dieses Gemisch aus.

Die Versuche, die ihrer geringeren Bedeutung wegen nur qualitative waren, wurden in zweierlei Art ausgeführt. Man bereitete eine Lösung, die 50 Volumprozent Alkohol und im Liter soviel Benzaldehydcyanhydrin enthielt, daß ihr Gehalt an gebundener Blausäure etwa 100 mg im Liter betrug. 100 ccm dieser Lösung, die mit Silbernitrat direkt nur eine schwache Trübung gab, wurden am Rückflußkühler eine Stunde im Wasserbade auf 60° C. erhitzt, alsdann sofort mit Silbernitratlösung versetzt, wobei ein starker Niederschlag von Cyan Silber entstand. Das Filtrat von diesem Niederschlage, das überschüssiges Silbernitrat enthielt, wurde mit Ammoniak versetzt, dann sofort mit Salpetersäure übersättigt; es entstand ein sehr starker Niederschlag von Cyan Silber. Derselbe Versuch wurde bei 100° C. ausgeführt, wobei die alkoholische Lösung in kochendes Wasser getaucht wurde. Mit Silbernitrat entstand ein sehr starker Niederschlag, in dem Filtrate nach der Behandlung mit Ammoniak ein erheblich schwächerer, aber immerhin noch reichlicher Niederschlag von Cyan Silber. Als man die Benzaldehydcyanhydrinlösung $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler über freiem Feuer kochte, gab sie mit

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1871. 4. 980.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 1892. 164. 255.

³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1881. 14. 235.

⁴⁾ Ebd. 1881. 14. 1967.

⁵⁾ Pharm. Centralbl. 1887. 28. 392. Neuerdings ist von C. Pape (Chem.-Ztg. 1896. 20. 90) ein sehr bequemes Verfahren zur Darstellung von Benzaldehydcyanhydrin unter Zuhilfenahme der Bisulfitverbindung des Benzaldehyds beschrieben worden. Zur Zeit der Ausführung dieser Versuche war dieses Verfahren noch nicht veröffentlicht.

Silbernitrat direkt einen sehr starken Niederschlag, das Filtrat nach der Behandlung mit Ammoniak nur eine schwache Trübung von Cyan Silber.

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Benzaldehydcyanhydrinlösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und beides zusammen eine Stunde auf 60° C. erhitzt. Es entstand ein Niederschlag von Cyan Silber, der abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde eine Stunde auf 100° C. erhitzt, wobei abermals ein starker Niederschlag entstand. Ein Theil des Filtrates hiervon gab nach der Behandlung mit Ammoniak eine schwache weiße Trübung. Der übrige Theil des Filtrates wurde $\frac{1}{4}$ Stunde auf freiem Feuer am Rückflusfühler gekocht, wobei eine schwache Trübung eintrat; das Filtrat blieb auch nach der Behandlung mit Ammoniak klar.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß das Benzaldehydcyanhydrin in stark verdünnter Lösung beim Erhitzen sich allmählich in Benzaldehyd und freie Blausäure zersetzt; bei längerem Kochen ist die Zersetzung vollständig, bei niedrigeren Temperaturen eine theilweise.

b) Verhalten des Benzaldehydcyanhydrins in stark verdünnter Lösung bei der Destillation.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Die Benzaldehydcyanhydrinlösung wurde zum Sieden erhitzt und die Dämpfe durch eine in eine feine Spitze auslaufende Glasröhre unmittelbar in eine Silbernitratlösung geleitet, die mit einer Spur Salpetersäure ganz schwach angeäuert war; das Kölbchen, in dem sich die Silbernitratlösung befand, stand mit einem Kühler in Verbindung, in dem die Dämpfe verdichtet wurden und als Flüssigkeit in eine Vorlage flossen.

Erster Versuch. 500 ccm einer Lösung von Benzaldehydcyanhydrin in Alkohol von 50 Volumprozent, die nach Ausweis der Analyse 50,3 mg Blausäure enthielten, wurden bis zur Hälfte destillirt und die Dämpfe in Silbernitratlösung geleitet. Es entstand ein weißer Niederschlag von Cyan Silber, der auf einem Filter gesammelt und durch Glühen in metallisches Silber übergeführt wurde. Man fand 0,1988 g metallisches Silber, entsprechend 49,7 mg Blausäure. Das Filtrat von dem Cyan Silberniederschlage gab nach der Behandlung mit Ammoniak keine Spur einer Trübung; auch in der Vorlage war Blausäure nicht nachweisbar.

Zweiter Versuch. Es wurden 1000 ccm Benzaldehydcyanhydrinlösung in 50 volumprozentigem Alkohol mit 100,6 mg Blausäure der Destillation unterworfen. Aus dem in der Silbernitratlösung entstandenen Niederschlage von Cyan Silber wurden 0,3943 g metallisches Silber, entsprechend 98,6 mg Blausäure, gefunden. In dem Filtrate war gebundene Blausäure nicht enthalten, ebensowenig in der Vorlage.

Hiernach wird das Benzaldehydcyanhydrin bei der Destillation vollständig in Benzaldehyd und Blausäure zerlegt. Die kleinen Mengen Blausäure, die in den Destillaten zu wenig gefunden wurden, sind Versuchsfehlern zuzuschreiben; vielleicht hat auch eine geringe Zersetzung der Blausäure bei der Destillation stattgefunden. Unverändertes Benzaldehydcyanhydrin konnte auch nicht in Spuren im Destillate nachgewiesen werden.

In neuester Zeit wurde ein ähnlicher Versuch von P. Fromm¹⁾ ausgeführt. Er destillirte gepulverte bittere Mandeln im Dampfstrom und leitete die Dämpfe unmittelbar in Silbernitratlösung; auch hier fand sich im Destillate kein Benzaldehydcyanhydrin, sondern die gesammte Blausäure war in freiem Zustande darin enthalten.

¹⁾ Apoth.-Ztg. 1897. 12. 254.

2. Ueber die Verbindungsfähigkeit von Benzaldehyd und Blausäure in stark verdünnter Lösung.

S. Feldhaus¹⁾ giebt an, Benzaldehyd und Blausäure wirkten in Lösung nicht auf einander ein; er theilt auch einen Versuch mit, wonach in einer wässerigen Lösung der beiden Körper nach 24-stündigem Stehen noch die gesammte Blausäure durch Silbernitratlösung direkt gefällt wurde, demnach keinerlei Bindung von Benzaldehyd und Blausäure stattgefunden hatte. Dieser Ansicht schloß sich D. Linde²⁾ vorbehaltlos an.

E. Utescher³⁾ war der erste, der experimentell nachwies, daß sich Benzaldehyd und Blausäure auch in verdünnter Lösung mit einander verbinden. Er versetzte z. B. ein Bittermandelwasser, das in 100 cem 0,215 g Gesamtblausäure und 0,053 g freie Blausäure enthält, mit 0,5 g Benzaldehyd, ließ die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen und bestimmte von Zeit zu Zeit den Gehalt an freier Blausäure. Er fand: nach 15 Stunden 0,026 g, nach 40 Stunden 0,0175 g, nach weiteren 5 Tagen nur noch 0,0065 g freie Blausäure in 100 cem Bittermandelwasser. Weiter bereitete er eine verdünnte alkoholische Mischung, die in 100 cem 0,2 g freie Blausäure und 1,2 g Benzaldehyd enthielt; nach 60-stündigem Stehen enthielt die Mischung 0,0845 g, nach 5 Tagen 0,0245 g, nach 10 Tagen nur noch 0,0137 g freie Blausäure in 100 cem. C. Glücksmann⁴⁾ stellte fest, daß die Blausäure im Entstehungszustande, z. B. wenn sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren frei gemacht wird, sich besonders rasch mit Benzaldehyd verbindet.

Bei den nachstehenden Versuchen wurden die Bedingungen so gestellt, wie sie bei dem Kirsch- und Zwetschenbranntweine in Wirklichkeit liegen. Der Gehalt der von dem Verfasser untersuchten Kirsch- und Zwetschenbranntweine an Blausäure und Benzaldehyd in freiem und gebundenem Zustande ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung.

Die Branntweine enthalten Milligramm im Liter:	Kirschbranntwein I	Kirschbranntwein II	Kirschbranntwein Spätbrand	Zwetschenbranntwein	Zwetschenbranntwein Spätbrand
Freie Blausäure	51,4	19,6	69,8	0	0
Gebundene Blausäure	2,84	1,17	32,4	31,8	26,3
Gesamtblausäure	7,98	3,13	102,2	31,8	26,3
Freien Benzaldehyd	13	4	20	28	33
Gebundenen Benzaldehyd	112	46	127	125	104
Gesamt-Benzaldehyd	125	50	147	153	137
Verhältniß von Blausäure zu Benzaldehyd wie 1 zu	1,57	1,60	1,44	4,81	5,21

Im Hinblick auf das Verhältniß von Blausäure zu Benzaldehyd im Kirsch- und Zwetschenbranntweine wurden bei den nachstehenden Versuchen auf einen Gewichtstheil Blausäure in einer Versuchsreihe 1,5 Theile, in einer anderen fünf Gewichtstheile Benzaldehyd angewandt. Die absolute Menge der Blausäure wurde in Anlehnung an die thatsächlichen Verhältnisse in einer Versuchsreihe auf 30 mg, in einer zweiten auf 80 mg im Liter festgesetzt. Als Lösungsmittel wählte man reinen Weingeist von annähernd 40 Gewichtsprozent Alkohol. Weiter wurden die Versuche auf zweierlei Weise ausgeführt. Einmal wurden die Lösungen von Benzaldehyd und Blausäure einfach gemischt und stehen gelassen; in einer zweiten Versuchsreihe wurden die Mischungen destillirt und das Destillat stehen gelassen.

¹⁾ Arch. Pharm. 1863. 164. 40; Ztschr. analyt. Chemie 1864. 3. 38.

²⁾ Pharm. Centralh. 1887. 28. 569.

³⁾ Pharm. Post 1894. 27. 321 und 417.

⁴⁾ Eb. 1894. 27. 390 und 573.

Die zu den Versuchen nothwendige verdünnte Blausäure wurde durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt; ihr Gehalt an Blausäure wurde theils gewichtsanalytisch, theils nach dem Verfahren von J. Volhard ¹⁾ durch Titriren mit Rhodankaliumlösung bestimmt. Die berechnete Menge Blausäure wurde in reinem Alkohol von 40 Gewichtsprozent zu einem halben Liter gelöst. Der Benzaldehyd wurde mit Sodälösung geschüttelt, durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt und eine gewogene Menge in einer gemessenen Menge Alkohol von 40 Gewichtsprozent gelöst; diese Lösung wurde in jedem Falle bis zu dem jeweils gewünschten Grade mit demselben Alkohol verdünnt.

Die Bestimmung der freien Blausäure erfolgte bei den nachstehenden Versuchen nach dem Verfahren von J. Volhard ¹⁾, das bereits von G. Gregor ²⁾ und C. Glücks mann ³⁾ bewährt befunden wurde, in folgender Ausführungsweise. 100 ccm der Lösung wurden in einem 150 ccm Kölbchen mit einer überschüssigen, gemessenen Menge $\frac{1}{100}$ -Normal-Silbernitratlösung versetzt und nach Umschütteln mit destillirtem Wasser auf 150 ccm aufgefüllt. Nachdem der weiße Niederschlag von Cyan Silber sich abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter filtrirt. 100 ccm des Filtrates wurden mit einer Lösung von Eisen-Ammoniakalaun und einigen Tropfen Salpetersäure, die von salpetriger Säure völlig frei war, versetzt und mit $\frac{1}{100}$ -Normal-Rhodankaliumlösung das überschüssige Silbernitrat zurücktitrirt. Die Endreaktion ist sehr scharf und das Verfahren für die Bestimmung der Blausäure vorzüglich geeignet. Bemerkt sei noch, daß die in der ersten Spalte der folgenden Tafelchen angegebenen Untersuchungszeiten theilweise nur annähernd richtig sind, da es nicht immer möglich war, die in dem Versuchsplane vorgesehenen Zeitpunkte ganz genau einzuhalten.

a) Versuche über das Verbindungsvermögen von Benzaldehyd und Blausäure beim Mischen stark verdünnter Lösungen dieser Stoffe.

Die erforderlichen Mengen Benzaldehyd und Blausäure wurden in je einem halben Liter Alkohol von 40 Gewichtsprozent gelöst, die Lösungen in einem Kolben zusammengewogen, gründlich gemischt und bei Zimmertemperatur (im Sommer) stehen gelassen; von Zeit zu Zeit wurden Proben von je 100 ccm herausgenommen und auf ihren Gehalt an freier Blausäure geprüft.

a) Angewandt: 30,4 mg Blausäure und 45 mg Benzaldehyd in 1 Liter Lösung.

In diesem Falle reicht die Menge des Benzaldehydes nicht aus, um die gesammte Blausäure zu binden. Da das Benzaldehydcyanhydrin eine Verbindung gleicher Molekeln Benzaldehyd und Blausäure ist, so vermögen 106 Gewichtstheile Benzaldehyd theoretisch nur 27 Gewichtstheile Blausäure zu binden. Die in der Lösung vorhandenen 45 mg Benzaldehyd können daher im günstigsten Falle nur 11,5 mg Blausäure binden; 18,9 mg Blausäure blieben daher auch in dem Falle in freiem Zustande vorhanden, wenn die Verbindung der beiden Körper quantitativ verlief. Bestimmt wurde in allen Fällen nur die freie Blausäure; da der Gesamtgehalt der Lösungen an Blausäure und Benzaldehyd bekannt ist, konnten alle übrigen Spalten der Tafelchen berechnet werden. Jedem Gewichtstheile gebundener Blausäure entsprechen nach der Formel 3,926 Gewichtstheile gebundenen Benzaldehydes und 4,926 Gewichtstheile Benzaldehydcyanhydrin.

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 1878. 190. 47.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1894. 33. 30.

³⁾ Pharm. Post 1894. 27. 217.

Zeit der Untersuchung nach dem Mischen	In einem Liter der Mischung waren enthalten:								
	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure		Freier Benzaldehyd		Gebundener Benzaldehyd		Benzaldehyd- cyanhydrin
	mg	Prozent der gesamnten Blausäure	mg	Prozent der gesamnten Blausäure	mg	Prozent des gesamnten Benz- aldehyds	mg	Prozent des gesamnten Benz- aldehyds	mg
Nach 2 Stunden	29,9	98,4	0,5	1,6	43,0	95,6	2,0	4,4	2,5
" 5 "	28,2	92,8	2,2	7,2	36,4	80,9	8,6	19,1	10,8
" 1 Tag	26,9	88,5	3,5	11,5	31,3	69,6	13,7	30,4	19,2
" 2 Tagen	25,3	83,2	5,1	16,8	25,0	55,6	20,0	44,4	25,1
" 4 "	24,5	80,6	5,9	19,4	21,8	48,4	23,2	51,6	29,1
" 7 "	25,2	82,9	5,2	17,1	24,6	54,7	20,4	45,3	25,6
" 10 "	23,5	77,3	6,9	22,7	17,9	39,8	27,1	60,2	34,0
" 14 "	24,3	79,9	6,1	20,1	21,1	46,9	23,9	53,1	30,0

β) Angewandt: 30,4 mg Blausäure und 150 mg Benzaldehyd in 1 Liter Lösung.

Zeit der Untersuchung nach dem Mischen	In einem Liter der Mischung waren enthalten:								
	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure		Freier Benzaldehyd		Gebundener Benzaldehyd		Benzaldehyd- cyanhydrin
	mg	Prozent der gesamnten Blausäure	mg	Prozent der gesamnten Blausäure	mg	Prozent des gesamnten Benz- aldehyds	mg	Prozent des gesamnten Benz- aldehyds	mg
Nach 2 Stunden	26,9	88,4	3,5	11,6	136,3	90,9	13,7	9,1	17,2
" 5 "	23,2	76,2	7,2	23,8	121,7	81,1	28,3	18,9	35,5
" 1 Tag	19,9	65,6	10,5	34,4	108,8	72,5	41,2	27,5	51,7
" 2 Tagen	12,6	41,3	17,8	58,7	80,1	53,4	69,9	46,6	87,7
" 4 "	12,4	40,7	18,0	59,3	79,3	52,9	70,7	47,1	88,7
" 7 "	8,6	28,4	21,8	71,6	64,4	42,9	85,6	57,1	107,4
" 10 "	7,0	23,0	23,4	77,0	58,1	38,7	91,9	61,3	115,3
" 14 "	8,2	26,9	22,2	73,1	62,8	41,9	87,2	58,1	109,4

γ) Angewandt: 79,2 mg Blausäure und 120 mg Benzaldehyd in 1 Liter Lösung.

Zeit der Untersuchung nach dem Mischen	In einem Liter der Mischung waren enthalten:								
	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure		Freier Benzaldehyd		Gebundener Benzaldehyd		Benzaldehyd- cyanhydrin
	mg	Prozent der gesamnten Blausäure	mg	Prozent der gesamnten Blausäure	mg	Prozent des gesamnten Benz- aldehyds	mg	Prozent des gesamnten Benz- aldehyds	mg
Nach 2 Stunden	77,4	97,7	1,8	2,3	114,9	95,7	5,1	4,3	6,9
" 5 "	73,3	92,6	5,9	7,4	96,8	80,7	23,2	19,3	29,1
" 1 Tag	68,8	86,9	10,4	13,1	79,4	66,0	40,8	34,0	51,2
" 2 Tagen	67,1	84,7	12,1	15,3	72,5	60,4	47,5	39,6	59,6
" 4 "	63,5	80,2	15,7	19,8	58,4	48,7	61,6	51,3	77,3
" 7 "	65,4	82,6	13,8	17,4	65,8	54,8	54,2	45,2	68,0
" 10 "	62,9	79,4	16,3	20,6	55,0	45,8	65,0	54,2	81,3
" 14 "	63,4	80,1	15,8	19,9	58,0	48,3	62,0	51,7	77,8

b) Angewandt: 79,2 mg Blausäure und 400 mg Benzaldehyd in 1 Liter Lösung.

Zeit der Untersuchung nach dem Mischen	In einem Liter der Mischung waren enthalten:								
	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure		Freier Benzaldehyd		Gebundener Benzaldehyd		Benzaldehyd-cyanhydrin
	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	mg
Nach 2 Stunden	73,1	92,3	6,1	7,7	376,1	94,0	23,9	6,0	30,0
" 5 "	63,6	80,3	15,6	19,7	338,8	84,7	61,2	15,3	76,8
" 1 Tag	49,5	62,5	29,7	37,5	283,4	70,8	116,6	29,2	146,3
" 2 Tagen	27,8	35,1	51,4	64,9	198,2	49,5	201,8	50,5	253,2
" 4 "	25,1	31,7	54,1	68,3	187,6	46,9	212,4	53,1	266,5
" 7 "	17,7	22,3	61,5	77,7	158,6	39,6	241,4	60,4	302,9
" 10 "	21,7	27,4	57,5	72,6	174,3	43,6	225,7	56,4	283,2
" 14 "	15,6	19,7	63,6	80,3	150,3	37,6	249,7	62,4	313,3

b) Versuche über das Verbindungsvermögen von Benzaldehyd und Blausäure nach der Destillation von Mischungen dieser Stoffe in stark verdünnten Lösungen.

Die erforderlichen Lösungen von Benzaldehyd und Blausäure, sowie die Mischungen derselben wurden in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen hergestellt. Die Mischungen wurden alsbald der Destillation unterworfen, bis nur noch reines Wasser übrigging. Die Destillate wurden auf 15° C. abgekühlt und bei dieser Temperatur mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen (1 Liter) aufgefüllt. Alsdann (etwa eine Stunde nach Beendigung der Destillation) wurde die erste Blausäurebestimmung ausgeführt.

a) Angewandt: 30,4 mg Blausäure und 45 mg Benzaldehyd in 1 Liter Lösung.

Zeit der Untersuchung nach Beendigung der Destillation	In einem Liter der Mischung waren enthalten:								
	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure		Freier Benzaldehyd		Gebundener Benzaldehyd		Benzaldehyd-cyanhydrin
	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	mg
Nach 1 Stunde	28,4	93,4	2,0	6,6	37,1	82,4	7,9	17,6	9,9
" 5 Stunden	27,7	91,1	2,7	8,9	34,4	76,4	10,6	23,6	13,3
" 1 Tag	26,9	88,5	3,5	11,5	31,3	69,6	13,7	30,4	17,2
" 2 Tagen	25,9	85,2	4,5	14,8	27,3	60,7	17,7	39,3	22,2
" 4 "	25,4	83,6	5,0	16,4	25,4	56,4	19,6	43,6	24,6
" 7 "	25,2	82,9	5,2	17,1	24,6	54,9	20,4	45,1	25,6
" 10 "	24,9	81,9	5,5	18,1	23,4	52,0	21,6	48,0	27,1
" 14 "	25,3	83,2	5,1	16,8	25,0	55,6	20,0	44,4	25,1

β) Angewandt: 30,4 mg Blausäure und 150 mg Benzaldehyd in 1 Liter Lösung.

Zeit der Untersuchung nach Beendigung der Destillation	In einem Liter der Mischung waren enthalten:								
	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure		Freier Benzaldehyd		Gebundener Benzaldehyd		Benzaldehyd-cyanhydrin
	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	
Nach 1 Stunde	21,3	70,1	9,1	29,9	114,3	76,2	35,7	23,8	44,8
" 5 Stunden	19,2	63,2	11,2	36,8	106,0	70,7	44,0	29,3	55,2
" 1 Tag	15,5	51,0	14,9	49,0	91,5	61,0	58,5	39,0	73,4
" 2 Tagen	12,0	39,5	18,4	60,5	77,8	51,9	72,2	48,1	90,6
" 4 "	7,1	23,4	23,3	76,6	58,5	39,0	91,5	61,0	114,8
" 7 "	8,7	28,6	21,7	71,4	64,8	43,2	85,2	56,8	106,9
" 10 "	9,2	30,3	21,2	69,7	66,8	44,5	83,2	55,5	104,4
" 14 "	6,4	21,1	24,0	78,9	55,8	37,2	94,2	62,8	118,2

γ) Angewandt: 79,2 mg Blausäure und 120 mg Benzaldehyd in 1 Liter Lösung.

Zeit der Untersuchung nach Beendigung der Destillation	In einem Liter der Mischung waren enthalten:								
	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure		Freier Benzaldehyd		Gebundener Benzaldehyd		Benzaldehyd-cyanhydrin
	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	
Nach 1 Stunde	75,5	95,3	3,7	4,7	105,5	85,5	14,5	12,1	18,2
" 5 Stunden	74,1	93,6	5,1	6,4	100,0	80,0	20,0	16,7	25,1
" 1 Tag	72,4	91,4	6,8	8,6	93,3	73,3	26,7	22,3	33,5
" 2 Tagen	70,1	88,5	9,1	11,5	84,3	64,3	35,7	29,8	44,8
" 4 "	68,9	86,9	10,3	13,1	79,6	59,6	40,4	33,7	50,7
" 7 "	69,0	87,1	10,2	12,9	80,0	60,0	40,0	33,3	50,2
" 10 "	68,3	86,2	10,9	13,8	77,2	57,2	42,8	35,7	53,7
" 14 "	67,9	85,7	11,3	14,3	75,6	55,6	44,4	37,0	55,7

δ) Angewandt: 79,2 mg Blausäure und 400 mg Benzaldehyd in 1 Liter Lösung.

Zeit der Untersuchung nach Beendigung der Destillation	In einem Liter der Mischung waren enthalten:								
	Freie Blausäure		Gebundene Blausäure		Freier Benzaldehyd		Gebundener Benzaldehyd		Benzaldehyd-cyanhydrin
	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent der gesammten Blausäure	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	mg	Prozent des gesammten Benzaldehyds	
Nach 1 Stunde	59,7	75,4	19,5	24,6	323,4	80,8	76,6	19,2	96,1
" 5 Stunden	51,2	64,6	28,0	35,4	290,1	72,5	109,9	27,5	137,9
" 1 Tag	44,4	56,1	34,8	43,9	263,4	65,8	136,6	34,2	171,4
" 2 Tagen	35,4	44,7	43,8	55,3	228,0	57,0	172,0	43,0	215,8
" 4 "	30,7	38,8	48,5	61,2	209,6	52,4	190,4	47,6	238,9
" 7 "	30,9	39,0	48,3	61,0	210,4	52,6	189,6	47,4	237,9
" 10 "	22,5	28,4	56,7	71,6	177,4	44,3	222,6	55,7	279,3
" 14 "	22,1	27,9	57,1	72,1	175,8	43,9	224,2	56,1	281,3

In dem folgenden Täfelchen sind die Hauptergebnisse der vorstehend mitgetheilten Versuche, nämlich die Mengen der in den einzelnen Fällen gebundenen Blausäure, nebeneinander gestellt.

Vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse der Versuche über die Verbindungsfähigkeit von Benzaldehyd und Blausäure in stark verdünnten Lösungen in Alkohol von 40 Gewichtsprozent.

Zeit der Untersuchung nach dem Mischen bzw. nach Beendigung der Destillation	In einem Liter der Mischungen war enthalten gebundene Blausäure in Prozenten der gesammten Blausäure bei Verwendung von:							
	30,4 mg Blausäure und 45 mg Benzaldehyd		30,4 mg Blausäure und 150 mg Benzaldehyd		79,2 mg Blausäure und 120 mg Benzaldehyd		79,2 mg Blausäure und 400 mg Benzaldehyd	
	Nach dem Mischen	Nach der Destillation	Nach dem Mischen	Nach der Destillation	Nach dem Mischen	Nach der Destillation	Nach dem Mischen	Nach der Destillation
Nach 1 bzw. 2 Stunden	1,6	6,6	11,6	29,9	2,3	4,7	7,7	24,6
" 5 Stunden	7,2	8,9	23,8	36,8	7,4	6,4	19,7	35,4
" 1 Tag	11,5	11,5	34,4	49,0	13,1	8,6	37,5	43,9
" 2 Tagen	16,8	14,8	58,7	60,5	15,3	11,5	64,9	55,3
" 4 "	19,4	16,4	59,3	76,6	19,8	13,1	68,3	61,2
" 7 "	17,1	17,1	71,6	71,4	17,4	12,9	77,7	61,0
" 10 "	22,7	18,1	77,0	69,7	20,6	13,8	72,8	71,6
" 14 "	20,1	16,8	73,1	78,9	19,9	14,3	80,3	72,1

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß Benzaldehyd und Blausäure beim Zusammentreffen auch in stark verdünnter Lösung sich mit einander verbinden. Die Verbindung vollzieht sich langsam und allmählich und scheint nach etwa einer Woche einen sich nicht mehr verändernden Höchstwerth zu erreichen; sie ist um so vollkommener, je mehr Benzaldehyd vorhanden ist. Aber selbst bei einem erheblichen Ueberschusse an Benzaldehyd wird nicht die gesammte Blausäure gebunden; es scheint sich vielmehr ein Gleichgewichtszustand herzustellen, bei dem neben Benzaldehydcyanhydrin noch gewisse Mengen Benzaldehyd und Blausäure in freiem Zustande in der Lösung bestehen.

Neuerdings ist das Verhalten des Benzaldehydes und der Blausäure zu einander von P. Fromm¹⁾ für die Konzentrationen studirt worden, die bei dem officinellen Bittermandelwasser in Frage kommen. Er destillirte einerseits bittere Mandeln und mischte andererseits verdünnte Lösungen von Benzaldehyd und Blausäure und bestimmte in beiden Fällen von Zeit zu Zeit den Gehalt der Flüssigkeiten an freier Blausäure. Das Ergebnis der Versuche entsprach vollständig den hier mitgetheilten. Fromm glaubte festgestellt zu haben, daß unter den Verhältnissen, wie sie bei dem Bittermandelwasser liegen, der überhaupt erreichbare Höchstwerth des Bindungsvermögens von Benzaldehyd und Blausäure erzielt werde, wenn auf ein Gewichtstheil Blausäure 7 Gewichtstheile Benzaldehyd kommen; ein weiterer Zusatz von Benzaldehyd sollte keine fernere Bindung von Blausäure mehr bewirken. Als diesen Höchstwerth fand Fromm 97,2 % gebundene Blausäure neben 2,8 % freier Blausäure. Nach einigen Versuchen von W. Schieber²⁾ scheint sich dieses Ergebnis Fromm's nicht zu bestätigen.

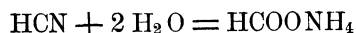
¹⁾ Apoth.-Ztg. 1897. 12. 254.

²⁾ Zeitschr. allgem. österr. Apoth.-Ver. 1897. 35. 522.

Die Versuche über das Verhalten des Benzaldehydcyanhydrins bei der Destillation und über das Verbindungsvermögen von Benzaldehyd und Blausäure in verdünnten Lösungen lassen interessante Schlussfolgerungen auf das Verhältniß dieser beiden Stoffe im Kirsch- und Zwetschenbranntweine zu. Die genannten Branntweine verdanken ihren Gehalt an Benzaldehyd und Blausäure ohne Zweifel der Gegenwart von Amygdalin in den Samen und wahrscheinlich auch im Fruchtfleische dieser Steinobstsorten. Das Glykosid Amygdalin zerfällt bei der Gährung der Kirsch- und Zwetschenmaischen in seine Bestandtheile, Dextrose und Benzaldehydcyanhydrin; letzteres ist nach den Versuchen von S. Feldhaus¹⁾ und D. Linde²⁾ nur in geringem Maaße in Benzaldehyd und freie Blausäure gespalten. Wird die vergohrene Maische abdestillirt, so zerfällt das Benzaldehydcyanhydrin beim Verdampfen in Benzaldehyd und freie Blausäure, die sich im Destillate allmählich wieder zum Theil mit einander verbinden; nach den vorher mitgetheilten Versuchen wird die Verbindung dieser beiden Stoffe etwa nach einer Woche ihren Höchstwerth erreicht haben.

Würde die Fruchtmaische soweit abdestillirt, daß der gesammte Benzaldehyd und die gesammte Blausäure in das Destillat gelangten, und würden diese Verbindungen keinerlei chemische Veränderungen erleiden, so müßten die Steinobstbranntweine stets Benzaldehyd und Blausäure in molekularer Menge enthalten. In Wirklichkeit trifft dies nicht zu. Die Blausäure ist ein leicht flüchtiger Körper, der bei der häufig recht mangelhaften Kühlung des Destillates sich in nicht unbeträchtlicher Menge verflüchtigen kann; in besonders hohem Maße wird dies eintreten, wenn die dicke Maische bis nahe zum Beginne des Siedens ohne aufgesetzten Helm mit Holzkrücken umgerührt wird. Der Benzaldehyd andererseits ist schwer flüchtig, so daß bei der gewöhnlich üblichen Art der Destillation ein Theil desselben im Rückstande bleibt; würde man so lange destilliren, bis der gesammte Benzaldehyd übergegangen wäre, so würde das Destillat zu verdünnt. Findet eine Läuterung des Branntweines, d. h. eine Konzentration des Alkohols durch nochmalige Destillation statt, so ist auch hiermit wieder ein Verlust an Benzaldehyd verknüpft.

Benzaldehyd und Blausäure sind beide chemisch leicht veränderliche Körper. Der Benzaldehyd geht ziemlich rasch an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in Benzoësäure über, die sich ihrerseits wieder mit den Alkoholen zu Estern verbindet. Die Verhältnisse bei den Obst-Maischen und Branntweinen sind die gleichen; im Kirsch- und Zwetschenbranntweine wurden sowohl freie Benzoësäure als auch ganz besonders Benzoësäure-Ester gefunden. Die Zersezlichkeit der Blausäure ist ebenfalls bekannt; unter Aufnahme der Elemente des Wassers geht sie in ameisensaures Ammonium über:



Ameisensäure und Ammoniak wurden im Kirsch- und Zwetschenbranntweine ermittelt. Damit soll indessen nicht gesagt sein, daß der gesammte Gehalt dieser Branntweine an Ameisensäure und Ammoniak aus der Blausäure entstanden sei; dies ist im Gegentheil sehr unwahrscheinlich, denn diese beiden Verbindungen finden sich auch in zahlreichen anderen Branntweinen, die frei von Blausäure sind.

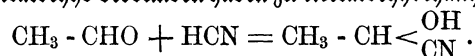
Während Benzaldehyd und Blausäure in freiem Zustande sehr unbeständig sind, ist ihre Verbindung, das Benzaldehydcyanhydrin, erheblich beständiger, sofern man von dem stark

¹⁾ Arch. Pharm. 1863. 164. 33; Zeitschr. analyt. Chemie 1864. 3. 34.

²⁾ Pharm. Centralh. 1887. 28. 355.

zersetzenden Einflusse der Erwärmung absieht. Bei den Versuchen mit dem Benzaldehydcyanhydrin konnte man beobachten, daß diese Verbindung sich sowohl in reinem Zustande als auch in konzentrierter oder verdünnter Lösung lange ohne Zersetzung hielt. Diesem Umstande ist es wohl zu verdanken, daß selbst in alten Steinobstbranntweinen noch kleine Mengen Blausäure in gebundenem Zustande nachzuweisen sind. Die freie Blausäure wird allmählich zersetzt, während die gebundene Blausäure viel länger beständig bleibt.

Außer mit dem Benzaldehyd vermag sich die Blausäure auch mit allen übrigen Aldehyden und Ketonen zu Cyanhydrinen zu verbinden. Von diesen kommt für die bei den Branntweinen vorliegenden Verhältnisse nur noch der Acetaldehyd in Betracht. Daß dieser Körper bei der Bindung der Blausäure in den Steinobstbranntweinen eine Rolle zu spielen im Stande ist, lehrt folgende Beobachtung. Als man einen Rest eines Kirschbranntwein-Vorlaufes, der längere Zeit stand und neben Alkohol und Essigäther größere Mengen Blausäure und Acetaldehyd, aber keine Spur Benzaldehyd enthielt, prüfte, wurde festgestellt, daß die Blausäure zu einem beträchtlichen Theil in gebundenem Zustande vorhanden war. Nach Lage der Verhältnisse konnte sich die Blausäure nur mit dem Acetaldehyd verbunden haben zu Acetaldehydcyanhydrin oder Milchsäurenitril:



Die Existenz dieser Verbindung wurde zuerst von J. Wislicenus¹⁾ vermuthet, der durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Blausäure die Gährungsmilchsäure erhielt. M. Simpson und A. Gautier²⁾ stellten sie durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Acetaldehyd dar; sie ist eine farblose ölige Flüssigkeit von bitterem, scharfem Geschmack und an die beiden Bestandtheile erinnerndem Geruch. Bei — 21° wird sie syrupsdick. Sie siedet bei 182 bis 184°, beginnt aber schon vorher sich in ihre Komponenten zu zerlegen, die sich im Destillate beim Stehen wieder vereinigen.

Zur Identifizirung des Acetaldehydcyanhydrins wurde der Vorlauf am Rückflußkühler mit Salzsäure gekocht und dann destillirt. Der von Aldehyd, Alkohol und Essigäther freie Destillationsrückstand wurde eingeengt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Wenn wirklich Acetaldehydcyanhydrin vorlag, mußte es durch die Salzsäure in Aethylmilchsäure übergeführt werden und diese sich in dem ätherischen Auszuge finden. Da nur kleine Mengen dieser Säure vorhanden sein konnten und der Nachweis in der Form des Zinksalzes daher nur wenig Aussicht auf Erfolg bot, wurde sie nach dem Verfahren von W. Windisch³⁾ nachgewiesen. Dasselbe beruht darauf, daß beim Erhitzen der Gährungsmilchsäure mit schwachen Oxydationsmitteln Acetaldehyd abgespalten wird, der leicht zu erkennen ist. Man löste den Aetherrückstand in wenig Wasser, setzte eine stark verdünnte Lösung von Kaliumbichromat und einen Tropfen Schwefelsäure hinzu und destillirte. Im Destillate konnte mit alkalischer Kalium-Quecksilberjodidlösung Aldehyd deutlich nachgewiesen werden, womit die Anwesenheit von Acetaldehydcyanhydrin in dem Vorlaufe erwiesen ist.

2. Untersuchungen über die Vergärung der Pflaumenarten.

Ueber die Vergärung der Pflaumenarten, insbesondere der Zwetschen, liegen bisher nur die wenigen Untersuchungen von J. Boussingault (S. 15) vor, die nur einen beschränkten

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 1863. 128. 4.

²⁾ Bull. soc. chim. [2]. 1867. 8. 279; Compt. rend. 1867. 65. 414.

³⁾ Ztschr. f. Spiritusindustrie [2]. 1887. 10. 88.

Einblick in die dabei obwaltenden Verhältnisse gestatten. Es wurden daher Gährversuche mit einer Reihe von Pflaumenarten ausgeführt und sowohl die unvergohrenen als auch die vergohrenen Pflaumensäfte einer eingehenden chemischen Prüfung unterzogen. Da man hierbei gleichzeitig die Quelle der Blausäure des Zwetschenbranntweines feststellen wollte, überließ man die Pflaumen unter drei verschiedenen Bedingungen der Gährung, einmal ohne Steine, dann mit den unverletzten Steinen und schließlich mit den zerstoßenen Steinen. Man verfuhr dabei folgendermaßen: Die zur Untersuchung bestimmten Früchte wurden in vier Theile getheilt und jeder Theil für sich mit der Hand entsteint und die Steine verwahrt. Einen Theil der entsteinten Früchte zerstampfte man in einem Mörser und brachte das zerstampfte Fruchtfleisch in eine Glasflasche; es wurde dafür Sorge getragen, daß nicht ein Stein in die Maische gelangte. Einen anderen Theil der entsteinten Früchte behandelte man gerade so, fügte aber sämmtliche zu den Früchten gehörigen unverletzten Steine hinzu und mischte beides gut durch einander. Auch bei dem dritten Theile der Früchte wurde das entsteinte Fruchtfleisch zerstampft; alsdann zerdrückte man in einem eisernen Mörser sämmtliche zu diesem Theile der Früchte gehörigen Pflaumensteine und fügte die zerstoßene Masse zu dem zerstampften Fruchtfleische. Die dicken Maischen wurden in geräumige Glasflaschen gebracht und dort der Selbstgährung überlassen. Bei den ersten Gährversuchen verschloß man die Gährflaschen mit einem durchbohrten Korkstopfen, durch den eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre führte; das abwärts gerichtete Ende der Glasröhre wurde in Wasser getaucht. Durch die Glasröhre konnte zwar die bei der Gährung entstehende Kohlensäure entweichen, der Zutritt der Luft zu der gährenden Maische wurde aber vollständig verhindert. Später gab man diese Versuchsanordnung auf und versah die durchbohrten Stopfen nur mit einer engen Glasröhre von 40 cm Länge, so daß die gährende Maische mit der Luft in Verbindung stand. Hierfür war die Ueberlegung maßgebend, daß die Vergähmung der Zwetschenmaischen bei der Herstellung des Zwetschenbranntweines niemals unter Luftabschluß, meist vielmehr sogar bei ganz unbefränktem Luftzutritt stattfindet; da die Gegenwart von Sauerstoff von größter Bedeutung für den Verlauf der Gährung und die Zusammensetzung der vergohrenen Maische ist, und um die im Kleinen angestellten Versuche den Gährungen in der Praxis möglichst anzupassen, wurde ein beschränkter Luftzutritt zu der gährenden Maische für zweckmäßig und nothwendig erachtet. Die Gährung trat in allen Fällen bald ein; der Inhalt der Flaschen wurde täglich mehrmals umgeschüttelt. Nachdem die Gährung der Hauptsache nach beendet und die Kohlensäureentwicklung nur noch gering war, wurden die Flaschen fest verschlossen und einer mehrwöchigen Nachgährung überlassen, wobei man alle drei Tage den Stopfen lüftete.

Da es kaum möglich erschien, die Trester der Pflaumenmaischen vollständig auszulaugen, begnügte man sich mit der Untersuchung der aus den vergohrenen Maischen gewonnenen klaren Säfte; man presste die Maischen durch Filtrirtücher und filtrirte den Saft durch Filtrirpapier. In gleicher Weise behandelte man auch das frische zerstampfte Fruchtfleisch zur Gewinnung eines klaren unvergohrenen Pflaumensaftes. In den klaren Säften bestimmte man die Dichte bei 15° C., den Extraktgehalt, den reduzirenden Zucker, bei den unvergohrenen Pflaumensäften auch den nach der Inversion reduzirenden Zucker, die Mineralbestandtheile, die Gesamtsäure, in den vergohrenen Säften ferner die flüchtigen Säuren, die nichtflüchtigen Säuren, die flüchtigen Ester, den Alkohol und die Blausäure; ferner stellte man den Gehalt der Pflaumen an Pflaumensteinen fest. Man bediente sich dabei folgender Verfahren:

1. Bestimmung des Gehaltes der Pflaumenarten an Pflaumensteinen. Eine gewogene Menge Pflaumen wurde entsteint, die Steine, wenn nöthig durch vorsichtiges Bürsten, von Fruchtfleisch völlig befreit, an der Luft oberflächlich getrocknet und gewogen.

2. Die Bestimmung der Dichte der Pflaumenäfte erfolgte mit Hilfe des Dichtefläschchens (Pyknometers) bei 15° C.

3. Bestimmung des Extraktgehaltes. a) Direkt. Von den unvergohrenen Säften wurden 10 ccm, von den vergohrenen Säften 25 ccm in einer flachen Platinschale, wie sie für die Extraktbestimmung im Weine vorgeschrieben ist ¹⁾, auf dem Wasserbade eingedampft, dann in einem Zellentrockenschranke 2½ Stunden auf 100° C. erhitzt und der Rückstand gewogen.

b) Indirekt aus der Dichte. Bei der Ermittlung des Extraktgehaltes aus der Dichte bei 15° C. bediente man sich der Extrakttafel des Verfassers ²⁾. Bei den unvergohrenen Säften wurde der der Dichte bei 15° C. entsprechende Extraktgehalt unmittelbar der Extrakttafel entnommen. Bei den vergohrenen, alkoholhaltigen Säften wurde die Dichte der entgeisteten, auf den ursprünglichen Raum wieder aufgefüllten Flüssigkeit nach der Formel von Tabarié ¹⁾ berechnet. Sie lautet:

$$d_0 = 1 + d_u - d_a.$$

Darin bedeutet:

d_u die Dichte der ursprünglichen, alkoholhaltigen Flüssigkeit bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.,

d_a die Dichte des alkoholischen, auf den ursprünglichen Raum aufgefüllten Destillates der Flüssigkeit bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.,

d_0 die Dichte der entgeisteten, auf den ursprünglichen Raum wieder aufgefüllten Flüssigkeit bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Der zu dem berechneten Werthe von d_0 gehörige Extraktgehalt wurde der Extrakttafel entnommen.

4. Die Bestimmung des reduzierenden Zuckers erfolgte bei den unvergohrenen Säften nach geeigneter Verdünnung gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung nach dem von Meißl angegebenen Verfahren; der reduzierende Zucker wurde als Invertzucker berechnet:

5. Bestimmung des nach der Inversion reduzierenden Zuckers. 100 ccm der soweit verdünnten unvergohrenen Säfte, daß sie nicht mehr als 1 % Zucker enthielten, wurden mit 2 ccm konzentrirter Salzsäure ½ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt und alsdann der reduzierende Zucker gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung bestimmt; der Zucker wurde als Invertzucker berechnet. Von dem gesammten nach der Inversion reduzierenden Zucker wurde der direkt reduzierende Zucker abgezogen und der Unterschied durch Multiplikation mit 0,95 auf Rohrzucker umgerechnet. Die vergohrenen Säfte wurden nicht auf Rohrzucker geprüft, da dieser durch das Invertin der Hefe invertirt wird.

6. Bestimmung des zuckerfreien Extraktes. Von dem Gesamtextraktgehalte

¹⁾ Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896 bei Julius Springer. S. 56.

²⁾ Karl Windisch, Tafel zur Ermittlung des Zuckergehaltes wässeriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C. Zugleich Extrakttafel für die Untersuchung von Bier, Süßweinen, Likören, Fruchtjäften usw. Berlin 1896 bei Julius Springer.

wurden der Invertzucker und der Rohrzucker abgezogen; man benutzte hierbei den durch Eindampfen der Säfte gewonnenen Extraktwerth.

7. Bestimmung der Mineralbestandtheile. Der gewogene Extrakt wurde mit kleiner Flamme verkohlt, die Kohle mit heißem Wasser ausgelaugt, getrocknet, verbrannt, zu der Asche der wässerige Kohlenauszug gefügt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand schwach gegläht und gewogen.

8. Bestimmung der Gesamtsäure. 25 ccm der Säfte wurden bis nahe zum Sieden erhitzt und mit $\frac{1}{4}$ -Normal-Natronlauge heiß titirt; zur Erkennung des Sättigungspunktes wurde violettes, sehr empfindliches Lackmuspapier verwendet. Die Gesamtsäure wurde auf Apfelsäure ($C_4H_6O_5$) berechnet.

9. Bestimmung der flüchtigen Säuren, der flüchtigen Ester und des Alkohols. Von 250 ccm der vergohrenen Säfte wurden etwa 100 bis 150 ccm abdestillirt; das Destillat enthielt den gesammten Alkohol, die gesammten flüchtigen Ester und einen Theil der flüchtigen Säuren. Man wechselte dann die Vorlage, trieb den Rest der flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen über und titirte diese im Destillate mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge. Das erste Destillat wurde ebenfalls mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge titirt, hierauf in einem Kolben aus Jenaer Glas mit einer gemessenen, überschüssigen Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge am Rückflußkühler gekocht, wodurch die flüchtigen Ester verseift wurden. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure übersättigt und der Ueberschuß an Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge zurücktitirt. Die beim Erhitzen der neutralen Flüssigkeit mit der Lauge verbrauchte Menge Alkali wurde durch das Verseifen der Ester an deren Säuren gebunden. Die flüchtigen Fettsäuren wurden durch Multiplikation der zur Sättigung gebrauchten Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge mit 0,006 auf Essigsäure, die flüchtigen Ester durch Multiplikation der zum Verseifen gebrauchten Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge mit 0,0088 auf Essigsäure-Aethylester berechnet. Als Indikator diente hierbei stets Phenolphthalein.

Die zuletzt erhaltene neutrale Flüssigkeit wurde destillirt und das Destillat, das den gesammten Alkohol der vergohrenen Säfte enthielt, auf 250 ccm aufgefüllt. Man bestimmte die Dichte des Destillates bei $15^\circ C$. und entnahm den zugehörigen Alkoholgehalt aus der Alkoholtafel des Verfassers. Da die unvergohrenen Pflaumensäfte frei von Alkohol sind und bestimmbare Mengen flüchtiger Säuren und flüchtiger Ester nicht enthalten, wurden diese Stoffe nur in den vergohrenen Säften bestimmt.

Da die kombinierte Bestimmung der flüchtigen Säuren, der flüchtigen Ester und des Alkohols bisher nur selten ausgeführt worden ist, möge ein Beispiel die Ausführung des Verfahrens erläutern. Von 250 ccm vergohrenem Pflaumensaft wurden etwa 100 ccm abdestillirt, hierauf die Vorlage gewechselt und der Rest der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf völlig übergetrieben. Zur Sättigung des ersten Destillates waren 32,7 ccm, zur Sättigung des zweiten Destillates 52,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge erforderlich. Das neutralisirte erste Destillat wurde mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge gekocht, die alkalische Flüssigkeit hierauf mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure versetzt, wodurch saure Reaktion eintrat; zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure waren 11,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure erforderlich. Man destillirte die neutrale Flüssigkeit, füllte das Destillat bei $15^\circ C$. auf 250 ccm mit Wasser auf und bestimmte die Dichte der Flüssigkeit bei $15^\circ C$.; sie betrug $d\left(\frac{15^\circ}{15^\circ} C.\right) = 0,9939$.

a) Berechnung der flüchtigen Säuren. Zur Sättigung der flüchtigen Säuren wurden im Ganzen $32,7 + 52,7 = 85,4$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge verbraucht. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge entsprechen 0,006 g Essigsäure ($C_2H_4O_2 = 60$). Den 85,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge entsprechen daher $85,4 \cdot 0,006 = 0,5124$ g Essigsäure. Diese sind in 250 ccm des vergohrenen Saftes enthalten, in 100 ccm Saft sind somit $\frac{0,5124}{2,5} = 0,205$ g Essigsäure.

b) Berechnung der flüchtigen Ester. Von den nachträglich zugesetzten 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure wurden 11,2 ccm mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge zurücktitirt. 8,8 ccm wurden demnach zur Sättigung der anfangs zugesetzten 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge verbraucht, soweit diese nicht durch das Verseifen der Ester gebunden wurden; zur Verseifung der Ester waren somit $50 - 8,8 = 41,2$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge erforderlich. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge entsprechen 0,0088 g Essigsäure-Methyl ester ($C_4H_8O_2 = 88$). Den 41,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge entsprechen daher $41,2 \cdot 0,0088 = 0,363$ g flüchtige Ester. Diese sind in 250 ccm des vergohrenen Saftes enthalten; in 100 ccm Saft sind somit $\frac{0,363}{2,5} = 0,145$ g flüchtige Ester enthalten.

c) Berechnung des Alkohols. Das auf den ursprünglichen Raum des Saftes aufgefüllte Destillat hatte die Dichte $d\left(\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\text{C.}\right) = 0,9939$; dieser Dichte entsprechen nach des Verfassers Alkoholtafel 3,35 g Alkohol in 100 ccm des vergohrenen Saftes.

10. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren. Die nichtflüchtigen Säuren wurden aus der Gesamtsäure und den flüchtigen Säuren berechnet. Da die nichtflüchtigen Säuren als Äpfelsäure ausgedrückt werden sollten, mußten die als Essigsäure angegebenen flüchtigen Säuren auf Äpfelsäure umgerechnet werden. Die Essigsäure ist einbasisch, die Äpfelsäure zweibasisch. Jeder Molekel Essigsäure $C_2H_4O_2 = 60$ entspricht somit beim Titriren mit Alkali $\frac{1}{2}$ Molekel Äpfelsäure $\frac{1}{2} C_4H_6O_5 = \frac{134}{2} = 67$, und einem Gewichtstheile Essigsäure entsprechen $\frac{67}{60} = 1,117$ Gewichtstheile Äpfelsäure. Man multiplizierte hiernach die als Essigsäure berechneten Werthe für die flüchtigen Säuren mit 1,117 und zog das Produkt von dem Werthe der Gesamtsäure ab; der Unterschied stellte die nichtflüchtigen Säuren, als Äpfelsäure berechnet, dar. Da die unvergohrenen Pflaumensäfte keine flüchtigen Säuren enthalten, ist bei diesen die Gesamtsäure den nichtflüchtigen Säuren gleich.

Die Gährversuche wurden auf alle Pflaumenarten ausgedehnt, die man auf dem Berliner Marke vorfand. Da es sich bei den Pflaumenarten um zahlreiche Spielarten handelt, deren botanische Benennungen dem Verfasser unbekannt sind, möge es genügen, hier die Namen, mit denen die Früchte von den Verkäufern belegt wurden, aufzuführen und sie nach Größe, Form und Farbe zu kennzeichnen. Folgende Pflaumenarten wurden in Arbeit genommen:

1. Hundepflaumen, klein (von der Größe der Mirabellen), rund, roth; eine ziemlich unedle Frucht.
2. Stengelplausen, mittelgroß, rundlich bis länglich, roth.
3. Mirabellen, klein, rund, gelb, eine wohlgeschmeckende, aromatische, sehr beliebte Pflaumenart.

4. Aprikosenpflaumen, mittelgroß, rund, roth.
5. Unvergleichliche Pflaumen, groß, rund, roth.
6. Diamantpflaumen, mittelgroß, länglich-rundlich, gelb.
7. Renekloben (Reinecklauden), groß, rund, gelblich-grün, eine sehr saftige, aromatische, beliebte Pflaumenart.
8. Große gelbe Eierpflaumen, sehr groß, länglich, gelb.
9. Prinzeß-Juwelpflaumen, mittelgroß, rund, roth.
10. Nektarinen, glatte, nicht behaarte Pfirsiche, groß, rund, gelb.
11. Zwetschen vom Berliner Markte.
12. Brenn-Zwetschen aus dem Reichslande Elsaß-Lothringen, von Herrn Professor Dr. Barth in Colmar, früher in Rufach, dem Gesundheitsamte auf Wunsch übersandt.

Die Untersuchung der Pflaumensäfte im unvergohrenen und im vergohrenen Zustande führte zu den in der nachstehenden Tafel (Seite 384—387) zusammengestellten Ergebnissen, wobei zu bemerken ist, daß die Blausäurezahlen hier nicht mit aufgeführt worden sind.

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, enthalten die untersuchten Pflaumenarten neben Invertzucker sämmtlich Rohrzucker in mehr oder weniger großen Mengen; als besonders reich an Rohrzucker erwiesen sich die Zwetschen. Der Invertzucker überwog indessen den Rohrzucker in allen Fällen, auch bei den Zwetschen, ganz erheblich. Vergleicht man die vorstehenden Zahlen mit den in dem ersten Abschnitte aufgeführten Untersuchungsergebnissen, soweit in diesen der Rohrzucker Berücksichtigung gefunden hat, so ergibt sich, daß der Rohrzuckergehalt der Pflaumen ein recht schwankender ist. Die in der Literatur angegebenen Rohrzuckerwerthe sind meist sehr groß. Der Verfasser fand bei weiterer Prüfung dieser Frage in verschiedenen Pflaumenarten zum Theil einen bedeutend niedrigeren Rohrzuckergehalt; Stengel-pflaumen enthielten z. B. nur 0,19 g, Aprikosenpflaumen nur 0,30 g und Prinzeß-Juwelpflaumen nur 0,13 g Rohrzucker in 100 cem.

Der Gesamtzuckergehalt der Pflaumen schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen; hierbei spielen sowohl die Spielarten als auch der Reifungszustand, die Witterung, der Standort, die Bodenbeschaffenheit u. s. w. eine Rolle. In der Mehrzahl der Fälle wird der hohe Zuckergehalt der reifen Trauben nicht erreicht, und auch die Kirschen enthalten meist größere Zuckermengen. Hier machen nur die Berliner Zwetschen mit 16,60 g Gesamtzucker in 100 cem Saft eine Ausnahme.

Der zuckerfreie Extraktrest der Pflaumenarten ist sehr groß; er beträgt gewöhnlich 4 bis 6 g in 100 cem Saft. Der zuckerfreie Extraktrest der reifen Weintrauben ist erheblich niedriger, der der Kirschen dagegen meist noch größer. Ueber die Bestandtheile des zuckerfreien Extraktrestes der Pflaumenarten liegen keine eingehenden Untersuchungen vor; außer den nichtflüchtigen Säuren und den Mineralbestandtheilen sind sie fast unbekannt. Versetzt man einen vergohrenen Pflaumenast mit starkem Alkohol, so entsteht ein dicker voluminöser Niederschlag, der sich zusammenballt und wahrscheinlich größtentheils aus Pektinstoffen besteht; dieser Stoff macht einen beträchtlichen Theil des zuckerfreien Extraktrestes der Pflaumen aus.

Die durch Eindampfen gemessener Mengen der Pflaumensäfte gewonnenen Extraktzahlen sind durchweg kleiner als die aus den Dichten abgeleiteten Werthe für den Gesamtextraktgehalt. Da die hierbei verwendete Extrakttafel in Wirklichkeit eine Rohrzuckertafel ist, wird

Ergebnisse der Untersuchungen über

Laufende Nummer	Umstände der Vergärung	Farbe der klaren Säfte	Dichte der klaren Säfte bei 15° C. d_{15}^{15}	Σ n 100 ccm	
				Extrakt, direkt bestimmt	Extrakt, indirekt bestimmt
1. Hunde =					
100 g von den Stielen befreite					
1	Unvergorener Saft	röthlichgelb	1,0657	16,88	17,04
2	Ohne Steine vergohren	braungelb	1,0124	5,27	5,61
3	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	braungelb	1,0140	5,73	6,07
4	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	dunkelbraungelb	1,0141	5,87	6,07
2. Stengel =					
100 g von den Stielen befreite					
5	Unvergorener Saft	rosaroth	1,0450	11,43	11,65
6	Ohne Steine vergohren	röthlichgelb	1,0116	4,11	4,44
7	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	violettbraun	1,0097	3,65	3,90
8	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	grünlichbraun	1,0102	3,51	3,67
3. Miras =					
100 g von den Stielen befreite					
9	Unvergorener Saft	röthlichgelb	1,0553	14,01	14,33
10	Ohne Steine vergohren	hellgelb	1,0142	4,91	5,25
11	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	hellgelb	1,0144	4,98	5,38
12	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	grünlichgelb	1,0158	5,31	5,71
4. Aprikosen =					
100 g von den Stielen befreite					
13	Unvergorener Saft	hellroth	1,0500	12,52	12,95
14	Ohne Steine vergohren	braun	1,0121	4,65	4,81
15	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	gelbbraun	1,0118	4,38	4,57
16	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	dunkelbraun	1,0132	4,62	4,91
5. Unvergleichliche					
100 g von den Stielen befreite					
17	Unvergorener Saft	hellroth	1,0541	13,74	14,01
18	Ohne Steine vergohren	rothbraun	1,0137	5,07	5,17
19	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	rothbraun	1,0132	4,99	5,11
20	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	violettbraun	1,0143	5,19	5,43
6. Diamant =					
100 g von den Stielen befreite					
21	Unvergorener Saft	hellgelb	1,0460	11,63	11,91
22	Ohne Steine vergohren	rothbraun	1,0178	5,95	6,02
23	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	rothbraun	1,0161	5,50	5,64
24	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	rothbraun	1,0174	5,62	5,89
7. Grüne					
100 g von den Stielen befreite					
25	Unvergorener Saft	gelb	1,0455	11,60	11,78
26	Ohne Steine vergohren	braun	1,0145	4,63	4,96
27	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	hellbraun	1,0151	4,84	5,25
28	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	grünlichbraun	1,0152	4,79	5,19

die Vergährung verschiedener Pflaumenarten.

der klaren Guste waren enthalten:

Direkt reduzi- render Zucker, als Invertzucker berechnet	Nach der Inver- sion reduzierender Zucker, als Mehrzucker be- rechnet	Zuckerfreier Extrakt	Mineral- bestandtheile	Gesamtsäure, als Weinsäure berechnet	Flüchtige Säuren, als Essigsäure berechnet	Nichtflüchtige Säuren, als Weinsäure berechnet	Flüchtige Ester, als Essigsäure- Methylester be- rechnet	Alkohol
g	g	g	g	g	g	g	g	g

pflaumen.

Früchte enthielten 4,59 g Steine.

9,96	1,77	5,15	0,675	1,464	—	1,464	—	—
0,54	—	4,73	0,554	1,176	0,096	1,069	0,088	5,26
0,57	—	5,16	0,566	1,156	0,075	1,073	0,046	5,38
0,57	—	5,30	0,560	1,089	0,076	1,047	0,054	5,32

pflaumen.

Früchte enthielten 4,71 g Steine.

6,81	1,28	3,34	0,614	1,263	—	1,263	—	—
0,52	—	3,59	0,523	0,943	0,086	0,847	0,058	3,06
0,50	—	3,15	0,503	0,815	0,196	0,598	0,030	2,94
0,46	—	3,05	0,487	0,836	0,221	0,600	0,187	2,72

bellen.

Früchte enthielten 5,23 g Steine.

7,58	2,12	4,31	0,647	1,497	—	1,497	—	—
0,84	—	4,07	0,580	0,962	0,225	0,714	0,145	3,35
0,72	—	4,26	0,592	1,110	0,068	1,033	0,039	3,52
0,89	—	4,42	0,617	1,110	0,106	0,991	0,056	3,46

pflaumen.

Früchte enthielten 4,49 g Steine.

7,53	0,90	4,09	0,528	1,564	—	1,564	—	—
0,42	—	4,23	0,415	1,404	0,082	1,315	0,048	3,58
0,45	—	3,93	0,433	1,299	0,133	1,148	0,087	3,23
0,48	—	4,14	0,451	1,417	0,058	1,353	0,049	3,17

Pflaumen.

Früchte enthielten 4,11 g' Steine.

7,14	1,88	4,72	0,546	1,818	—	1,818	—	—
0,40	—	4,67	0,415	1,537	0,097	1,430	0,116	3,46
0,42	—	4,57	0,436	1,511	0,083	1,418	0,070	3,64
0,45	—	4,74	0,452	1,531	0,083	1,438	0,039	3,69

pflaumen.

Früchte enthielten 5,40 g Steine.

4,67	1,68	5,28	0,677	1,765	—	1,765	—	—
0,58	—	5,37	0,544	1,624	0,132	1,477	0,094	3,00
0,48	—	5,02	0,530	1,577	0,110	1,454	0,078	3,12
0,42	—	5,20	0,571	1,665	0,122	1,529	0,107	2,94

Renekloben.

Früchte enthielten 4,39 g Steine.

6,04	1,42	4,14	0,609	1,370	—	1,370	—	—
0,61	—	4,02	0,586	1,042	0,156	0,868	0,081	2,55
0,58	—	4,26	0,582	1,210	0,116	1,073	0,040	2,82
0,43	—	4,36	0,603	1,223	0,068	1,148	0,061	2,66

Ergebnisse der Untersuchungen über

Laufende Nummer	Umstände der Vergärung	Farbe der klaren Säfte	Dichte der klaren Säfte bei 15° C. d_{15}^{15}	In 100 ccm	
				Extrakt, direkt bestimmt α	Extrakt, indirekt bestimmt α'
8. Große gelbe 100 g von den Stielen befreite					
29	Unvergorener Saft	ganz schwach hellgelb, fast farblos	1,0574	14,52	14,87
30	Ohne Steine vergohren	gelbbraun	1,0151	5,06	5,45
31	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	gelbbraun	1,0140	5,10	5,38
32	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	dunkelbraun	1,0143	5,11	5,38
9. Prinzess 100 g von den Stielen befreite					
33	Unvergorener Saft	hellroth	1,0457	11,60	11,83
34	Ohne Steine vergohren	gelbbraun	1,0156	4,63	4,91
35	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	gelbroth	1,0141	4,76	4,91
36	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	röthlich	1,0146	4,82	4,99
10. Netta 100 g von den Steinen befreite					
37	Unvergorener Saft	hellgelblich	1,0559	14,33	14,48
38	Ohne Steine vergohren	hellgelblich	1,0100	4,27	4,63
39	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	braungelb	1,0091	3,82	4,11
40	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	hellgelblich	1,0096	4,03	4,39
11. Zwetschen vom 100 g von den Stielen befreite					
41	Unvergorener Saft	braungelb	1,0849	21,84	22,07
42	Ohne Steine vergohren	gelbroth	1,0104	5,90	5,94
43	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	gelbroth	1,0101	5,59	5,71
44	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	gelbroth	1,0105	5,66	5,82
12. Zwetschen 100 g von den Stielen befreite					
45	Unvergorener Saft	braungelb	1,0545	13,64	14,12
46	Ohne Steine vergohren	gelbroth	1,0090	4,28	4,55
47	Mit den unverletzten Steinen vergohren . .	gelbroth	1,0097	4,41	4,65
48	Mit den zerquetschten Steinen vergohren . .	gelbroth	1,0110	4,69	4,96

diese Abweichung der beiden Extraktwerthe wohl in erster Linie durch den hohen Gehalt der Pflaumensäfte an nicht zuckerartigen Extraktbestandtheilen verursacht.

Der Gehalt der Pflaumenarten an Säuren ist als hoch zu bezeichnen; er übersteigt den gewöhnlich beobachteten Säuregehalt der reifen Weintrauben und der süßen Kirschen bedeutend und erreicht in der Mehrzahl der Fälle den Säuregehalt der sauren Kirschen, den er sogar zum Theil übersteigt. Eine in die Augen springende Ausnahme hiervon machen die untersuchten Zwetschen, deren Saft wesentlich weniger Säure enthält als die übrigen Pflaumenarten.

Auch an Mineralbestandtheilen sind die Pflaumen ziemlich reich; sie stehen hier etwa auf gleicher Stufe mit den Kirschen und übertreffen die Weintrauben.

die Vergährung verschiedener Pflaumenarten.

der klaren Gäste waren enthalten:

Direkt reduzi- render Zucker, als Invertzucker berechnet	Nach der Invert- zuckerreduzirenden Frucht, als Rohrzucker be- rechnet	Zuckerfreier Extrakt	Mineral- bestandtheile	Gesamtsäure, als Weinsäure berechnet	Nachtige Säuren, als Essigsäure berechnet	Nachfluchtige Säuren, als Weinsäure berechnet	Flüchtige Ester, als Essigsäure- Methylester be- rechnet	Alkohol
-------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------	---------------------------	----------------------------------------------	-------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------	---------

Eierpflaumen.

Früchte enthielten 3,16 g Steine.

7,37	2,42	4,73	0,544	1,785	—	1,785	—	—
0,55	—	4,51	0,426	1,450	0,065	1,378	0,408	3,29
0,50	—	4,60	0,422	1,511	0,206	1,283	0,217	3,75
0,41	—	4,70	0,454	1,437	0,070	1,360	0,208	3,58

Zwetschpflaumen.

Früchte enthielten 4,97 g Steine.

6,36	0,84	4,40	0,572	1,491	—	1,491	—	—
0,35	—	4,28	0,484	1,437	0,137	1,286	0,510	1,82
0,50	—	4,26	0,489	1,457	0,076	1,373	0,030	2,66
0,48	—	4,34	0,507	1,346	0,041	1,319	0,054	2,55

Prunellen.

Früchte enthielten 7,88 g Steine.

8,17	2,75	3,41	0,618	1,056	—	1,056	—	—
0,77	—	3,50	0,521	0,963	0,098	0,853	0,055	4,41
0,64	—	3,18	0,526	0,675	0,177	0,478	0,106	3,75
0,66	—	3,37	0,551	0,889	0,190	0,667	0,159	4,23

Berliner Märkte.

Früchte enthielten 5,08 g Steine.

11,43	5,17	5,24	0,578	0,548	—	0,548	—	—
0,65	—	5,25	0,460	0,515	0,064	0,443	0,093	7,39
0,61	—	4,98	0,442	0,541	0,084	0,448	0,126	6,99
0,59	—	5,07	0,470	0,535	0,117	0,404	0,209	6,99

aus Kufach.

Früchte enthielten 5,88 g Steine.

5,42	4,26	3,96	0,662	0,561	—	0,561	—	—
0,54	—	3,74	0,562	0,495	0,091	0,393	0,068	4,83
0,55	—	3,86	0,581	0,508	0,140	0,352	0,063	4,65
0,64	—	4,05	0,595	0,604	0,218	0,358	0,096	4,59

Wenn auch die vorliegenden Gahrungsversuche kein abschließendes Urtheil über die Ver-
gährung der Pflaumenarten gestatten, so sind sie doch zahlreich genug, um einige thatsächliche
Feststellungen machen zu können. Entsprechend dem Zuckergehalte der Pflaumen ist die Menge
des bei der Gährung entstehenden Alkohols vielfach nicht groß; nur die zuckerreicheren Pflaumen-
arten, namentlich die Zwetschen, gaben alkoholreichere Maischen. Die Ausbeute an Alkohol ist, ver-
glichen mit der Menge der bei der Gährung verschwundenen Zuckerarten (Rohrzucker und Invert-
zucker) und mit Berücksichtigung der Umstände, unter denen die Gährung verläuft, ziemlich be-
friedigend. Die letzteren müssen als nicht besonders günstig bezeichnet werden. Ein Zusatz
von Hefe findet bei der Gährung der Pflaumen nicht statt, auch Hefenahrstoffe werden nicht zu-

gesetzt, obwohl die Pflaumen nur kleine Mengen stickstoffhaltiger Bestandtheile enthalten. Eine Regelung der Temperatur, bei der die Gährung der Pflaumen verläuft, ist in den praktischen Betrieben fast nirgends üblich und wurde auch bei den vorliegenden Untersuchungen im Kleinen nicht ausgeführt; die Gährung erfolgte vielmehr bei der gerade herrschenden Zimmertemperatur und war allen Schwankungen derselben unterworfen. Diese Umstände bringen es mit sich, daß die Gährung der dicken Pflaumenmaischen ziemlich langsam und träge verläuft; den Zwetschenbrennern ist es wohl bekannt, daß die Maischen vielfach „schwergährig“ sind. Es ist hiernach erklärlich, daß ein Theil des gährfähigen Zuckers zur Zeit, als die Maischen untersucht wurden, noch nicht vergohren war. Die Maischen waren noch nicht völlig ausgegohren, sondern noch in langsamer Nachgährung begriffen, deren Vollendung indessen voraussichtlich noch lange Zeit in Anspruch genommen hätte. Die praktischen Brenner können mit der Destillation nicht bis zur völligen Beendigung der Gährung warten, obwohl dadurch theoretisch eine etwas größere Alkoholmenge entstehen würde; denn in der Zwischenzeit würde die vergohrene Maische entweder gänzlich verderben oder doch durch Verdunstung, Oxydation und chemische Umsetzung ein viel größerer Verlust an Alkohol eintreten, als durch die Vergährung der wenigen Zehntelprocente Zucker gewonnen würde. Der Gehalt der vergohrenen Maischen an reduzierendem Zucker betrug meist mehr als 0,5 g in 100 ccm Saft und stieg bis 0,9 g in 100 ccm. Es wäre verfehlt, auf Grund dieser Ergebnisse die Gegenwart einer schwer vergärenden, reduzierenden Zuckerart in den Pflaumen anzunehmen; die vorstehenden Darlegungen genügen, um das Zurückbleiben kleiner Mengen an sich leicht vergärbaren Zuckerarten in den vergohrenen Pflaumenmaischen befriedigend zu erklären. Die vergohrenen Kirschenmaischen enthielten meist etwas weniger reduzierenden Zucker; auch die aus Weintrauben gewonnenen Jungweine, die etwa mit den hier vorliegenden vergohrenen Pflaumensäften vergleichbar sind, enthalten bekanntlich stets noch einige Zehntelprocente Zucker.

Der bei der Gährung der Pflaumenmaischen gebildete Alkohol tritt bei der Untersuchung der vergohrenen Maischen nicht seiner ganzen Menge nach in Erscheinung. Da die Maischen während der Gährung mit der Luft in Berührung sind, verdunstet ein Theil des Alkohols; insbesondere nimmt die entweichende Kohlenäure gewisse Mengen von Alkohol mit sich fort. Ein anderer Theil des Alkohols wird zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt; die letztere verbindet sich wieder zum Theil mit Alkohol zu Essigsäure-Aethylester. Hiernach war nicht darauf zu rechnen, daß man die theoretische Ausbeute an Alkohol auch nur annähernd erreichte; dies ist denn auch bei keinem der Gährversuche der Fall.

Der hohe Gehalt der Pflaumensäfte an zuckerfreiem Extrakt findet sich auch bei den vergohrenen Säften wieder. Der Gehalt der vergohrenen Säfte an Mineralbestandtheilen ist als hoch zu bezeichnen, er ist aber durchweg geringer als bei den frischen Säften; bei den früher untersuchten Kirschen enthielten umgekehrt die vergohrenen Säfte durchweg mehr Mineralbestandtheile als die frischen Säfte. Die nichtflüchtigen Säuren werden, wie bei den Weintrauben und Kirschen, bei der Gährung zum Theil zersetzt; die vergohrenen Pflaumensäfte enthalten daher stets weniger nichtflüchtige Säuren als die frischen Säfte. Trotzdem bei der Gährung noch eine nichtflüchtige Säure, die Bernsteinsäure, und gewisse Mengen flüchtiger Säuren neu gebildet werden, und trotzdem bei der Gährung in Folge des Entweichens von Kohlenäure und Verdunstens von Alkohol und Wasser eine Konzentration der Maischenflüssigkeit stattfindet, enthalten die vergohrenen Maischen weniger Gesamtsäure als die frischen

Säfte; nur in einem Falle, bei den mit den zerquetschten Steinen vergohrenen Rofacher Zwetschen (Nr. 48 der Tafel), war die Gesamtsäure der vergohrenen Maische höher als die des frischen Saftes. Die Menge der bei der Gährung verschwindenden nichtflüchtigen Säuren ist bei den einzelnen Versuchen sehr verschieden; sie schwankt zwischen 0,1 und nahezu 0,8 g in 100 cem Saft. Welche Umstände auf die Größe der Zersetzung der nichtflüchtigen Säuren bei der Gährung von Einfluß sind, läßt sich nicht erkennen.

Flüchtige Säuren und flüchtige Ester sind in allen vergohrenen Pflaumenmaischen enthalten; sie bestehen größtentheils aus Essigsäure und deren Methyl ester. Die Menge dieser Bestandtheile ist in den verschiedenen Maischen sehr wechselnd, trotzdem die Gährungsbedingungen in allen Fällen möglichst gleichmäßig waren; der Gehalt der vergohrenen Maischen an flüchtigen Säuren, als Essigsäure berechnet, schwankte zwischen 0,04 und 0,22 g in 100 cem Saft, an flüchtigen Estern, als Essigsäure-Methyl ester berechnet, zwischen 0,03 und 0,51 g in 100 cem Saft. Welche Umstände für die mehr oder weniger starke Bildung der Essigsäure und deren Ester maßgebend sind, konnte nicht ermittelt werden. Von Interesse ist das Verhältniß zwischen den flüchtigen Säuren, den flüchtigen Estern und dem Alkoholgehalte. Man könnte annehmen, daß bei annähernd gleichem Alkoholgehalte um so mehr Gelegenheit zur Bildung von flüchtigen Estern gegeben wäre, je mehr flüchtige Säuren vorhanden sind, daß also zwischen den flüchtigen Säuren und den flüchtigen Estern ein bestimmtes, wenigstens annähernd gleichbleibendes Verhältniß bestehe. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, das Verhältniß der flüchtigen Säuren zu den flüchtigen Estern schwankt vielmehr innerhalb weiter Grenzen. Die Maischen mit dem ungewöhnlich hohen Gehalte an flüchtigen Estern von 0,510 und 0,408 g in 100 cem enthalten z. B. nur 0,137 und 0,065 g flüchtige Säuren in 100 cem; andererseits enthält die Maische mit 0,218 g flüchtigen Säuren in 100 cem nur 0,096 g flüchtige Ester in 100 cem.

Nicht nur die flüchtigen Säuren, sondern auch die nichtflüchtigen Säuren der vergohrenen Fruchtmaischen verbinden sich zum Theil mit dem Alkohol zu Estern. Es schien von Interesse, festzustellen, bis zu welchem Grade die Veresterung der nichtflüchtigen Säuren fortschreitet; die Versuche wurden mit den unter verschiedenen Umständen vergohrenen Zwetschenmaischen ausgeführt. Man bediente sich dabei des folgenden, auf alle vergohrenen, nichtflüchtige und flüchtige Säuren und Ester enthaltenden Flüssigkeiten, z. B. auch auf Wein, anwendbaren Verfahrens zur Bestimmung der Gesamt-Ester und der nichtflüchtigen Ester.

Bestimmung der Gesamt-Ester und der nichtflüchtigen Ester in den vergohrenen Pflaumenmaischen.

Grundzüge des Verfahrens. Man versetzt die Maische mit einer gemessenen Menge einer titrirten Alkalilauge, so daß die freien Säuren gesättigt werden und noch ein erheblicher Ueberschuß von Alkali vorhanden ist. Mit dem überschüssigen Alkali verseift man die Ester, überfättigt alsdann die alkalische Flüssigkeit mit einer gemessenen Menge einer titrirten Schwefelsäure und titriert den Ueberschuß der Säure mit Alkalilauge zurück. Das bei dem Verfahren gebundene Alkali ist theilweise zum Sättigen der freien Säuren, theilweise zum Verseifen der Ester verbraucht worden. Die zum Sättigen der freien Säuren erforderliche Menge Alkali ist bereits bei der Bestimmung der Gesamtsäure ermittelt worden; man zieht sie von dem gesammten verbrauchten Alkali ab und erhält als Unterschied die Menge

Alkali, die zur Verseifung der Ester erforderlich war. Die Ester werden, da die Gesamtsäure als Äpfelsäure angegeben wird, als Äpfelsäurediäthylester $\frac{\text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH(OH)-COOC}_2\text{H}_5}$ berechnet.

Ausführung des Verfahrens. Eine abgemessene Menge Maische wird in einer Flasche von 300 bis 400 ccm Inhalt mit soviel $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge versetzt, daß die Mischung stark alkalisch ist; man verstopft die Flasche und läßt die Mischung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Verseifung vollendet. Man fügt zu der Mischung eine überschüssige, abgemessene Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure, so daß die Flüssigkeit sauer wird. Der Ueberschuß an Schwefelsäure wird mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge zurücktitriert, wobei empfindliches blauviolettes Lackmuspapier zur Erkennung des Sättigungspunktes dient.

Berechnung der Gesamt-Ester. Es bedeute:

- a die Kubikzentimeter Maische, die in Arbeit genommen wurden,
- b die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge, die zu a ccm Maische gesetzt wurden,
- c die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure, die nach dem Verseifen zu der alkalischen Mischung gesetzt wurden,
- d die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge, die zum Zurücktitriren der Schwefelsäure verbraucht wurden,
- e die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge, die zur Sättigung der freien Säuren in a ccm Maische erforderlich waren.

Zu a ccm Maische wurden zuerst b ccm und dann d ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge gesetzt. Zum Eintritt der Neutralisation war der Zusatz von c ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure erforderlich. Es bleiben demnach $(b + d - c)$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge zur Sättigung der freien Säuren und zur Verseifung der Ester in a ccm Maische übrig. Zur Sättigung der freien Säuren allein sind e ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge erforderlich; daher wurden zur Verseifung der Ester allein $(b + d - c - e)$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge verbraucht. Zur Verseifung von 1 Molekel Äpfelsäurediäthylester $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5 = 190$ sind 2 Molekel Alkalihydrat notwendig; jedem Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge entsprechen daher $\frac{190}{20000} = 0,0095$ g Äpfelsäurediäthylester und den $(b + d - c - e)$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge entsprechen $0,0095 (b + d - c - e)$ Gramm Äpfelsäurediäthylester. Diese Menge findet sich in a ccm Maische; in 100 ccm Maische sind daher enthalten:

$$x = \frac{0,95 (b + d - c - e)}{a} \text{ Gramm Gesamt-Ester, als Äpfelsäurediäthylester berechnet.}$$

Beispiel. Von einer vergohrenen Zwetschenmaische wurden 50 ccm in Arbeit genommen, mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge versetzt, hierauf 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure zugefügt; bis zum Eintritte der Neutralisation mußten sodann noch 13,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge hinzugesetzt werden. Zur Sättigung der freien Säuren in 50 ccm Maische waren 38,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge erforderlich (die Maische enthielt 0,515 g Gesamtsäure, als Äpfelsäure berechnet, in 100 ccm). Hier ist $a = 50$, $b = 100$, $c = 50$, $d = 13,8$, $e = 38,5$. Daher enthält die Maische in 100 ccm:

$$x = \frac{0,95 (100 + 13,8 - 50 - 38,5)}{50} = 0,481 \text{ g Gesamt-Ester, als Äpfelsäurediäthylester berechnet.}$$

Berechnung der nichtflüchtigen Ester. Die nichtflüchtigen Ester der vergohrenen Maischen werden aus ihrem Gehalte an Gesamt-Estern und an flüchtigen Estern berechnet. Die Gesamt-Ester und die nichtflüchtigen Ester werden als Äpfelsäureäthylester, die flüchtigen Ester als Essigsäureäthylester angegeben; um diese Esterarten in Beziehung zu einander zu bringen und einen Vergleich zu ermöglichen, ist es nothwendig, auch die flüchtigen Ester als Äpfelsäureäthylester auszudrücken. Durch 2 Molekel Kaliumhydrat werden 2 Molekel Essigsäureäthylester, aber nur 1 Molekel Äpfelsäureäthylester verseift; bei der Verseifung sind somit 2 Molekel Essigsäureäthylester $2C_4H_8O_2 = 2 \cdot 88 = 176$ gleichwerthig mit 1 Molekel Äpfelsäureäthylester $C_8H_{14}O_5 = 190$. Jedem Gramm Essigsäureäthylester entsprechen daher bei der Verseifung $\frac{190}{176} = 1,08$ g Äpfelsäureäthylester. Enthält daher eine Maische in 100 ccm a Gramm Gesamt-Ester, als Äpfelsäureäthylester berechnet, und b Gramm flüchtige Ester, als Essigsäureäthylester berechnet, so entsprechen den b Gramm Essigsäureäthylester 1,08 b Gramm Äpfelsäureäthylester. Der Unterschied der Gesamt-Ester und der flüchtigen Ester, beide als Äpfelsäureäthylester berechnet, ist gleich dem Gehalte der Maische an nichtflüchtigen Estern, ebenfalls als Äpfelsäureäthylester berechnet, d. h. es sind enthalten:

$x = (a - 1,08 b)$ Gramm nichtflüchtige Ester, als Äpfelsäureäthylester berechnet, in 100 ccm Maische.

In dem folgenden Täfelchen sind die Ergebnisse der Untersuchung einiger vergohrenen Pflaumenmaischen auf ihren Gehalt an Gesamt-Estern und nichtflüchtigen Estern zusammengestellt; zum Vergleiche sind auch die flüchtigen Ester, die Gesamtsäure, die nichtflüchtigen Säuren und die flüchtigen Säuren beigefügt worden.

Laufende Nr.	Bezeichnung der Maischen	In 100 ccm der klar filtrirten, vergohrenen Maischen sind enthalten:					
		Gesamt-säure, als Äpfelsäure berechnet g	Gesamt-Ester, als Äpfelsäure-äthylester berechnet g	Flüchtige Säuren, als Essigsäure berechnet g	Flüchtige Ester, als Essigsäure-äthylester berechnet g	Nichtflüchtige Säuren, als Äpfelsäure berechnet g	Nichtflüchtige Ester, als Äpfelsäure-äthylester berechnet g
1	Berliner Zwetschen, ohne Steine vergohren	0,515	0,481	0,064	0,093	0,443	0,381
2	Berliner Zwetschen, mit den unverletzten Steinen vergohren	0,541	0,450	0,084	0,126	0,448	0,314
3	Berliner Zwetschen, mit den zerquetschten Steinen vergohren	0,535	0,492	0,117	0,209	0,404	0,266
4	Rufacher Zwetschen, ohne Steine vergohren	0,495	0,422	0,091	0,068	0,393	0,349
5	Rufacher Zwetschen, mit den unverletzten Steinen vergohren	0,508	0,426	0,140	0,063	0,352	0,358
6	Rufacher Zwetschen, mit den zerquetschten Steinen vergohren	0,604	0,384	0,218	0,096	0,358	0,280
7	Zwetschenmaische aus einer Brennerei im Reickslande	2,318	0,528	1,124	0,180	1,062	0,334

Ueber den Vorfäuregehalt der Pflaumen und Kirschchen.

Schon vor längerer Zeit hat man die Beobachtung gemacht, daß die Früchte zahlreicher Pflanzen nicht unbedeutende Mengen Vorfäure enthalten. Zuerst wurde die Gegenwart der

Borsäure im Weine¹⁾ festgestellt; Lespiau²⁾, E. Robinet³⁾, P. Soltsien⁴⁾, G. Baumert⁵⁾, S. Weinwurm⁶⁾, C. A. Crampton⁷⁾, E. Gotter⁸⁾, A. Joriffen⁹⁾ und F. Schaumann¹⁰⁾ fanden in allen von ihnen untersuchten Weinen Borsäure. Dieses Ergebnis wurde von anderer Seite bestätigt; alle im Kaiserlichen Gesundheitsamte daraufhin geprüften Weine erwiesen sich als borsäurehaltig. Daneben finden sich auch Angaben, daß Weine frei von Borsäure gewesen seien.

Ueber die Menge der Borsäure im Weine lag bis vor Kurzem nur eine Mittheilung von M. Ripper⁴⁾ vor, der in 1 Liter Wein 1,52 mg Borsäureanhydrid fand. Neuerdings befaßten sich H. Jay und Dupasquier¹¹⁾ und H. Jay¹²⁾ eingehend mit der Bestimmung des natürlichen Borsäuregehaltes des Weines. Sie stellten in zahlreichen Weinen 9—33 mg Borsäurehydrat im Liter fest; in 100 Theilen Weinasse waren 0,47—1,65 Theile Borsäurehydrat enthalten. In Apfel- und Birnenweinen fanden sie 11—17 mg Borsäurehydrat im Liter. Auch die sonstigen Theile der Weintrauben erwiesen sich als borsäurehaltig; in 100 Theilen Asche wurden folgende Mengen Borsäurehydrat nachgewiesen: von Weintrestern 0,14 bis 0,35 Theile, von Traubenhäuten 0,14—0,41 Theile, von Traubenkämmen 0,17—0,29 Theile, von Traubenkernen 0,15—0,36 Theile, von Traubenblättern 0,07 Theile Borsäurehydrat. Auch in zahlreichen anderen Früchten, darunter in Zwetschen, Mirabellen, Krenkloben, Aprikosen und Pfirsichen wurden 0,15—0,64 Theile Borsäurehydrat in 100 Theilen Asche festgestellt.

Ueber den Borsäuregehalt einiger Obstarten liegt eine Mittheilung von E. Gotter¹³⁾ vor, der Apfel, Birnen, Mispeln und Feigen prüfte. Seine Ergebnisse sind in dem folgenden Täfelchen zusammengestellt.

Bezeichnung der Früchte	100 Theile der frischen Früchte ent- halten Asche	100 Theile der frischen Früchte ent- halten Borsäure	100 Theile Asche enthalten Borsäure
	Theile	Theile	Theile
Leberäpfel (graue Herbstreimette)	0,283	0,00166	0,587
Taffetäpfel	0,311	0,00039	0,125
Eisäpfel	0,300	0,00076	0,255
Wilde Äpfel	0,498	0,00086	0,172
Salzburger Birnen	0,366	0,00194	0,531
Herbstbutterbirnen	0,268	0,00087	0,326
Mispeln	0,634	0,00182	0,287
Feigen aus Smyrna	2,422	0,00152	0,063

¹⁾ Vgl. Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896 bei Julius Springer. S. 258.

²⁾ Allgem. Weinztg. 1884. 1. 60.

³⁾ Pharm. Ztg. 1888. 33. 312.

⁴⁾ Weinbau und Weinhandel 1888. 6. 331.

⁵⁾ Landwirtschaftl. Versuchstationen 1886. 33. 39; Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1888. 21. 3290.

⁶⁾ Ztschr. Nahr.-Unters., Hyg., Waarenkunde 1889. 3. 186.

⁷⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1889. 22. 1072.

⁸⁾ Landwirtschaftl. Versuchstationen 1890. 37. 437.

⁹⁾ Bull. Assoc. Belge des Chimistes 1890. 4. 21.

¹⁰⁾ Ztschr. f. Naturwissensch. 1891. 64. 270.

¹¹⁾ Compt. rend. 1895. 121. 260; Journ. pharm. chim. [6]. 1895. 2. 244.

¹²⁾ Compt. rend. 1895. 121. 896.

¹³⁾ Ztschr. Nahr.-Unters., Hyg., Waarenkunde 1895. 9. 1.

Auch die Pflaumen und Kirschen enthalten reichliche Mengen Bor säure; die Aschen sämmtlicher von dem Verfasser untersuchten Pflaumen- und Kirschen säfte erwiesen sich als bor säurehaltig. Löst man die Aschen in Salzsäure und taucht einen Streifen Kurkumapapier hinein, so tritt nach dem Trocknen des Papiers eine starke Bor säurereaktion auf.

Es schien nicht ohne Interesse, den Bor säuregehalt der Pflaumen und Kirschen der Menge nach festzustellen. Man wählte dazu die Säfte der Zwetschen, der Renekloden und der schwarzen Kirschen aus. Zur Bestimmung der Bor säure wandte man eine Verbindung zweier bekannter Verfahren an. Man destillirte die Bor säure mit Methylalkohol über, trennte sie auf diesem Wege von den übrigen Mineralbestandtheilen (Verfahren von Th. Rosenbladt¹⁾ und F. A. Gooch²⁾) und bestimmte sie im Destillate als Borfluorkalium (Verfahren von A. Stromeyer³⁾). Im Einzelnen verfuhr man folgendermaßen:

Je 2 Liter der Säfte wurden in Kolben der Gährung überlassen, um hierdurch den Zucker zu beseitigen. Nach Beendigung der Gährung wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht, in Platinschalen allmählich eingedampft und verkohlt. Die Kohle wurde angefeuchtet, mit einem breitgedrückten Glasstabe zerrieben und mit heißem Wasser ausgelaugt; die ausgezogene Kohle wurde in der Platinschale getrocknet und verascht. Die Kohlenasche und der wässrige Auszug wurden vereinigt, eingeengt und in einen Fraktionirkolben übergeführt. Man machte die Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure sauer, fügte Silbernitratlösung hinzu, um die Salzsäure auszufällen, setzte in den Hals des Kolbens mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens einen Scheidetrichter ein, den man mit Methylalkohol füllte, und verband den Kolben mit einem Liebig'schen Kühler, dessen Röhre in eine verdünnte Lösung von reinem Kaliumhydrat tauchte. Hierauf tauchte man den Kolben in ein Glycerinbad, wo er auf etwa 120° C. erhitzt wurde, ließ 25 ccm Methylalkohol hinzufließen und destillirte bis zur Trockenheit; dann ließ man abermals 25 ccm Methylalkohol hinzufließen, destillirte wieder zur Trockenheit und wiederholte dies, bis ein Tropfen des Destillates auf Kurkumapapier nur noch eine kaum merkbare Bor säurereaktion gab. Zur Erreichung dieses Zieles waren 7—10 Destillationen erforderlich. Hierauf gab man noch 10 ccm Wasser hinzu und destillirte nochmals bis zur Trockenheit. Die Bor säure destillirt hierbei als Methyl ester über, der durch die vorgelegte Kalilauge unter Bildung von Kaliumborat zerlegt wird.

Das gesammte Destillat wurde allmählich in eine Platinschale übergeführt und der Methylalkohol auf dem Wasserbade unter Vermeiden des wallenden Siedens verdampft. Man engte die Flüssigkeit noch weiter ein und fügte dann vorsichtig einen Ueberschuß von Flußsäure hinzu. Um ein Verspritzen der in Folge der Kohlensäureentwicklung stark aufbrausenden Flüssigkeit zu verhüten, wurde die Platinschale mit einer zweiten größeren flachen Platinschale bedeckt, so daß nur der Ausguß der ersten Schale hervorragte, durch den man die Flußsäure langsam zufließen ließ. Nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung wurde die als Deckel dienende Platinschale abgespült und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet. Der aus Borfluorkalium KBF_4 und Fluorwasserstoff=Fluorkalium HKF_2 bestehende trockene Rückstand wurde mit einer 20 procentigen Kaliumacetatlösung zerrieben und 12 Stunden damit stehen gelassen; in der Kaliumacetatlösung löst sich das Fluorwasserstoff=Fluorkalium auf,

¹⁾ Ztschr. analyt. Chemie 1887. 26. 18.

²⁾ Analyst 1887. 12. 93 u. 132.

³⁾ Annal. Chem. Pharm. 1856. 100. 82.

während das Borfluorkalium ungelöst bleibt. Man goß die Flüssigkeit auf ein Filter (Trichter von Hartgummi), wusch den Niederschlag mit der Kaliumacetatlösung aus, bis das Filtrat mit Chlorcalcium keinen Niederschlag von Fluorcalcium mehr gab, und entfernte schließlich das Kaliumacetat durch Waschen mit Alkohol von 95 Volumprozent. Der übrigbleibende, aus Borfluorkalium bestehende Niederschlag wurde in heißem Wasser gelöst, die Lösung in eine Platinschale filtrirt (Trichter aus Hartgummi), eingedampft, der Rückstand im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen. Jedem Gramm Borfluorkalium entsprechen 0,4913 g Bor Säurehydrat BO_3H_3 oder 0,277 g Bor Säureanhydrid B_2O_3 .

Die Ergebnisse der Untersuchung der Obstäfte waren folgende.

a) Der Zwetschensaft hatte die Dichte $d \left(\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C.} \right) = 1,0849$ und enthielt 0,578 g Asche in 100 ccm. Aus der Asche von 2 Liter Saft wurden erhalten 0,1130 g Borfluorkalium, entsprechend 0,0552 g Bor Säurehydrat oder 0,0313 g Bor Säureanhydrid.

b) Der Reneklodensaft hatte die Dichte $d \left(\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C.} \right) = 1,0455$ und enthielt 0,609 g Asche in 100 ccm. Aus der Asche von 2 Liter Saft wurden erhalten 0,0918 g Borfluorkalium, entsprechend 0,0451 g Bor Säurehydrat oder 0,0254 g Bor Säureanhydrid.

c) Der Kirschsaft hatte die Dichte $d \left(\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C.} \right) = 1,0813$ und enthielt 0,662 g Asche in 100 ccm. Aus der Asche von 2 Liter Saft wurden erhalten 0,1645 g Borfluorkalium, entsprechend 0,0808 g Bor Säurehydrat oder 0,0456 g Bor Säureanhydrid.

Im nachstehenden Täfelchen sind die Ergebnisse der Bor Säurebestimmungen zusammengestellt.

Bezeichnung	Dichte $d \left(\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C.} \right)$	Asche g in 100 ccm	In 1 Liter Saft sind enthalten		In 1 kg Saft sind enthalten		In 100 Theilen Asche sind enthalten	
			Bor Säure- hydrat	Bor Säure- anhydrid	Bor Säure- hydrat	Bor Säure- anhydrid	Bor Säure- hydrat	Bor Säure- anhydrid
			mg	mg	mg	mg	Theile	Theile
Zwetschensaft	1,0849	0,578	27,6	15,7	25,4	14,5	0,48	0,27
Reneklodensaft	1,0455	0,609	22,6	12,7	21,6	12,1	0,37	0,21
Kirschsaft	1,0813	0,662	40,4	22,8	37,4	21,1	0,61	0,34

5. Ueber den Ursprung der Blausäure im Zwetschenbrandtweine.

Der einzige ältere Forscher, der sich mit Untersuchungen über die Gährung der Pflaumen beschäftigte, J. Boussingault¹⁾, glaubte die Abwesenheit der Blausäure im Pflaumenbrandtweine nachgewiesen zu haben; er fand weder in dem ohne Steine vergohrenen Mirabellenbrandtweine, noch in dem mit den Steinen vergohrenen Zwetschenbrandtweine Blausäure (s. S. 53). Es wurde bereits an früherer Stelle darauf hingewiesen, daß dieser Befund Boussingault's irrtümlich und wahrscheinlich der geringen Empfindlichkeit des von ihm benutzten Verfahrens der Blausäurebestimmung zuzuschreiben ist. Ueber die Quelle der Blausäure im Zwetschenbrandtweine ist daher bis jetzt nichts bekannt.

Die Untersuchungen über die Vergährung der Pflaumenarten boten eine günstige Gelegenheit, dieser Frage näher zu treten. Es war von vornherein anzunehmen, daß die

¹⁾ Annal. chim. phys. [4]. 1866. 8. 210.

Kerne der Pflaumen die vornehmste Quelle der Blausäure in dem aus ihnen hergestellten Branntweine sind; denn die Kerne, die, trotz der gegentheiligen Angabe von G. Brigel¹⁾, in den Pflaumenmaischen verbleiben, enthalten bekanntlich erhebliche Mengen Amygdalin, das durch Säuren und Fermente in Benzaldehyd, Blausäure und Traubenzucker zerlegt wird. Nichtsdestoweniger war auch die Frage einer Prüfung zu unterziehen, ob auch im Fruchtfleisch der Pflaumen die Elemente der Blausäure enthalten sind. Weiter war es von Interesse, festzustellen, ob die Menge der Blausäure von dem Umstande abhängig ist, ob die Steine unverletzt oder zerstoßen sind; im ersteren Falle sind die das Amygdalin enthaltenden Samen der Pflaumen durch die holzige Schale der Steine von der gährenden Maische getrennt, im letzteren Falle ist das Amygdalin in unmittelbarer Berührung mit der Maische.

Zur Prüfung dieser Fragen wurden die Pflaumenarten unter drei verschiedenen Bedingungen der Gährung unterworfen: einmal das reine Fruchtfleisch allein ohne Steine, dann das Fruchtfleisch mit den unverletzten Steinen und endlich das Fruchtfleisch mit den zerstoßenen Steinen (s. S. 71). Bei den Versuchen mit dem reinen Fruchtfleisch wurden sämtliche Steine sorgfältig entfernt, so daß nicht einer in der Maische zurückblieb; in der dritten Versuchreihe wurden die Steine sämtlich zerstoßen und auch die darin enthaltenen Samen nach Möglichkeit zerquetscht. Die vergohrenen, klar filtrirten Maischen wurden außer auf die früher mitgetheilten Bestandtheile auch auf ihren Blausäuregehalt untersucht. Man destillirte gewogene Mengen der Maischen ab und leitete das Destillat in verdünnte Silbernitratlösung, bis kein Niederschlag von Cyansilber mehr entstand. Das Cyansilber wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, Filter und Niederschlag getrocknet, in einem Porzellantiegel geglüht und das zurückbleibende metallische Silber gewogen; 1 g Silber entsprechen 0,2506 g Blausäure.

In den ohne Steine vergohrenen Maischen war der Blausäuregehalt so gering, daß die gewichtsanalytische Bestimmung unsicher wurde. In dem Destillate dieser Maischen bestimmte man daher die Blausäure kolorimetrisch mit Hilfe der blauen Guajak-Kupferreaktion. 50 ccm Destillat wurden mit 50 ccm reinstem Weinsprit von 96 Raumprozent Alkohol versetzt, die Mischung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und nach 2 Minuten mit Essigsäure schwach angesäuert; die Flüssigkeit wurde mit 1 ccm $\frac{1}{4}$ prozentiger Kupfersulfatlösung und 3 ccm frisch bereiteter Guajakholztinktur versetzt und umgestülpt. Die entstehende Blaufärbung wurde mit der Blaufärbung verglichen, die in stark verdünnten, alkoholhaltigen Blausäurelösungen von bekanntem Gehalte unter den gleichen Umständen eintrat; der Alkoholzusatz ist nothwendig, weil sich anderenfalls das Guajakharz ausscheiden und die Flüssigkeit trüben würde, wodurch der Vergleich der Farbenstärken erschwert würde. Der Blausäuregehalt der konzentrirten Blausäurelösungen, aus denen die zu diesen Versuchen nothwendigen stark verdünnten Lösungen bereitet wurden, wurde gewichtsanalytisch mit Silbernitrat bestimmt. Zum Vergleiche der Farbentiefen diente das Kolorimeter von Wolff. Eines ganz ähnlichen Verfahrens bedienen sich J. Neßler und M. Barth²⁾ zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Blausäure im Kirschbranntweine. Sie begingen aber den Fehler, als Vergleichsflüssigkeit verdünnte Lösungen von Kirschlorbeerwasser zu benutzen, dessen Blausäuregehalt sie nach dem

¹⁾ Neues Repert. Pharm. 1873. 22. 297.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1883. 22. 33.

Liebig'schen Verfahren¹⁾ durch Titrieren mit Silbernitrat in alkalischer Lösung bestimmen. In allen Blausäure und Benzaldehyd enthaltenden Flüssigkeiten ist ein Theil der Blausäure an Benzaldehyd chemisch gebunden, ein Theil im freien Zustande vorhanden.²⁾ Nach dem Liebig'schen Verfahren (Titrieren mit Silbernitrat in alkalischer Lösung) bestimmten Nessler und Barth die gesammte (freie und gebundene) Blausäure im Kirschchlorbeerwasser, während bei der Guajak-Kupferreaktion nur die freie Blausäure in Wirksamkeit tritt. Der Maßstab, mit dem sie die Blausäure des Kirschbranntweines verglichen, war somit falsch; daß sie hierbei nur die freie Blausäure, nicht aber die gesammte Blausäure des Kirschbranntweines berücksichtigten, wurde bereits früher hervorgehoben.³⁾

Die vorstehend beschriebene kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Blausäure lieferte durchaus einwandfreie Ergebnisse; sehr verdünnte Blausäurelösungen von verschiedenem Gehalte gaben deutliche Abstufungen der Blaufärbung. Die Stärke der Blaufärbung bleibt hinreichend lange unverändert, um eine Vergleichsbestimmung mit Hülfe des Kolorimeters bequem ausführen zu können. Wiederholte Prüfungen ergaben, daß die alkoholhaltigen Blausäurelösungen sich geraume Zeit ohne merkbare Veränderung hielten; es ist indessen zweckmäßig, vor jeder Versuchsreihe den Gehalt der Blausäurelösung nach einem der bewährten Verfahren³⁾ zu kontrolliren.

Die Bestimmungen der Blausäure in den unter verschiedenen Umständen vergohrenen Pflaumenmaischen führten zu den in der folgenden Tafel (Seite 397) zusammengestellten Ergebnissen; gleichzeitig ist der Alkoholgehalt der Maischen mit aufgeführt und die auf 100 g Alkohol entfallende Menge Blausäure berechnet worden.

Nach Maßgabe der Ergebnisse der Gährversuche sind in allen Pflaumenmaischen, die nach Entfernung sämmtlicher Pflaumensteine der Gährung überlassen wurden, kleine Mengen Blausäure enthalten. Daraus ergibt sich, daß in dem Fruchtfleische der Pflaumen die Elemente der Blausäure enthalten sind. Jeder echte, durch Vergähren von Pflaumen gewonnene Branntwein, insbesondere auch jeder echte Zwetschenbranntwein, muß somit Blausäure enthalten, selbst in dem Falle, daß vor dem Vergähren sämmtliche Steine entfernt werden und nur das Fruchtfleisch zur Herstellung von Branntwein benutzt wird. Ein aus reinem Fruchtfleisch ohne Steine bereiteter Zwetschenbranntwein würde allerdings nur sehr geringe Mengen Blausäure enthalten. Die geringste in einer ohne Steine vergohrenen Pflaumenmaische gefundene Blausäuremenge betrug 0,9 mg auf 100 g Alkohol (Nektarinen), die höchste 4,3 mg auf 100 g Alkohol (Unvergleichliche Pflaumen). Nimmt man an, daß die gesammte in der Maische enthaltene Blausäure bei der Destillation in den Branntwein übergeht, und daß dieser etwa 40 g Alkohol in 100 ccm enthält, so würden in einem Liter des Branntweines mit 400 g Alkohol bei den Nektarinen $4 \cdot 0,9 = 3,6$ mg, bei der anderen Pflaumensorte $4 \cdot 4,3 = 17,2$ mg Blausäure enthalten sein. Da die Dichte eines Branntweines mit etwa 40 g Alkohol in 100 ccm etwa gleich 0,94 ist, so käme in dem Nektarinenbranntweine 1 Theil Blausäure auf etwa 260000 Theile Branntwein. In dieser Verdünnung ist die Blausäure, wie durch besondere Versuche bewiesen wurde, sowohl mit Hülfe der Guajak-Kupferreaktion als auch der Rhodanreaktion noch

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 1851. 77. 102.

²⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. 11. 359.

³⁾ Dasselbst 1895. 11. 345.

Sibe. Nr.	Bezeichnung der Pflaumensorte	Umstände der Vergäbrung	Alkohol	Blausäure	Blausäure auf 100 g Alkohol
			g im Liter	mg im Liter	mg
1	Hundepflaumen	Dhne Steine vergohren	52,6	0,8	1,5
2	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	53,8	9,5	17,7
3	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	53,2	8,6	16,2
4	Stengelpflaumen	Dhne Steine vergohren	30,6	1,0	3,3
5	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	29,4	18,7	63,6
6	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	27,2	19,7	72,4
7	Mirabellen	Dhne Steine vergohren	33,5	0,7	2,1
8	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	35,2	12,1	34,4
9	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	34,6	13,0	37,6
10	Aprikosenspflaumen	Dhne Steine vergohren	35,8	1,2	3,3
11	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	32,3	13,0	40,4
12	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	31,7	12,2	38,5
13	Unvergleichliche Pflaumen	Dhne Steine vergohren	34,6	1,5	4,3
14	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	36,4	8,5	23,3
15	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	36,9	8,2	22,2
16	Diamantpflaumen	Dhne Steine vergohren	30,0	1,2	4,0
17	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	31,2	10,0	32,1
18	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	29,4	10,2	34,7
19	Renekloden	Dhne Steine vergohren	25,5	0,4	1,6
20	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	28,2	9,7	34,4
21	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	26,6	10,8	40,6
22	Große gelbe Eierpflaumen	Dhne Steine vergohren	32,9	0,9	2,7
23	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	37,5	5,5	14,7
24	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohrea	35,8	4,9	13,7
25	Prinzeß-Zwetspflaumen	Dhne Steine vergohren	18,2	0,3	1,6
26	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	26,6	7,3	27,4
27	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	25,5	8,2	32,1
28	Nektarinen	Dhne Steine vergohren	44,1	0,4	0,9
29	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	37,5	9,3	24,8
30	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	42,3	8,5	20,1
31	Zwetschen vom Berliner Markte	Dhne Steine vergohren	73,9	0,8	1,1
32	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	69,9	7,5	10,7
33	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	69,9	7,0	10,0
34	Zwetschen aus Rufach	Dhne Steine vergohren	48,3	1,2	2,5
35	desgl.	Mit den unverletzten Steinen vergohren	46,5	9,9	21,3
36	desgl.	Mit den zerquetschten Steinen vergohren	45,9	11,6	25,3

sicher und leicht nachweisbar. Selbst erheblich geringere Mengen Blausäure lassen sich im Branntweine noch nachweisen, da man durch geeignete Destillation des Branntweines die Blausäure im Vorlaufe stark anreichern kann. Im zweiten oben angeführten Branntweine mit 17,2 mg Blausäure im Liter bietet deren Nachweis und selbst Bestimmung keinerlei Schwierigkeit. Die vorher gemachte Voraussetzung, daß die gesammte in der Maische enthaltene Blausäure in den Branntwein gelange, wird freilich in Wirklichkeit häufig nicht eintreffen, da die Maische bei den meist üblichen primitiven Apparaten bis zum Beginne des Siedens offen umgerührt zu werden pflegt; immerhin kommen aber doch genügende Mengen Blausäure in das Destillat, um sie bei geeigneter Arbeitsweise nachweisen zu können.

Die größte Menge der Blausäure in den Pflaumenbranntweinen verdankt ihr Entstehen dem Amygdalingehalte der Kerne; die mit den Kernen vergohrenen Maischen enthalten in Folge dessen bedeutend mehr Blausäure als die Maischen aus reinem Fruchtfleisch ohne Kerne. Die einzelnen untersuchten Pflaumenarten gaben ziemlich verschiedene Mengen Blausäure. Wie die Versuche mit den beiden Zwetschenforten lehren, scheint die Stärke der Blausäure-Erzeugung auch bei derselben Fruchtart erheblichen Schwankungen zu unterliegen. Von welchen Bedingungen dies abhängt, läßt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht ersehen; man wird indessen nicht berechtigt sein, aus diesen Versuchen z. B. zu schließen, daß die Stengelpflaumen stets mehr Blausäure entwickeln als die gelben Eierpflaumen. Ob die Steine und Samen zerstoßen werden oder nicht, scheint ohne merkbaren Einfluß auf die Menge der erzeugten Blausäure zu sein. Bald haben die mit den unverletzten Steinen vergohrenen Maischen, bald die mit den zerquetschten Steinen und Samen vergohrenen Maischen einen höheren Blausäuregehalt; die einander entsprechenden Blausäurezahlen sind stets von derselben Größenordnung.

Die Gegenwart der Elemente der Blausäure (wahrscheinlich Amygdalin) in dem Fruchtfleische der Pflaumen läßt sich auch bei den frischen Früchten nachweisen. Wenn man das zerstampfte Fruchtfleisch oder den ausgepressten Pflaumensaft mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so erhält man ein Destillat, das eine stärkere oder schwächere Blausäurereaktion giebt. Nach der Stärke der Blausäurereaktion des Destillates ordnen sich die zwölf untersuchten Pflaumensorten schätzungsweise in folgender Reihenfolge: Aprikosenspflaumen, Renekloden, Stengelpflaumen, Unvergleichliche Pflaumen, Prinzess-Zwetspflaumen, Mirabellen, Rufscher Zwetschen, Hundespflaumen, Diamantpflaumen, gelbe Eierpflaumen, Berliner Zwetschen, Nektarinen. Auch diese Reihenfolge wird nicht feststehend, sondern mancherlei Wechsellern unterworfen sein.

4. Ist das Röse'sche Verfahren zur Bestimmung des Fuselöles auf Zwetschenbranntweine anwendbar?

Nachdem der Verfasser in früheren Abhandlungen ¹⁾ nachgewiesen hat, daß das Röse'sche Verfahren zur Bestimmung des Fuselöles auf Cognak, Rum, Arak und Kirschbranntwein anwendbar ist, schien es von Interesse, festzustellen, ob auch bei dem Zwetschenbranntweine die Volumvermehrung des Chloroforms ein hinreichend genauer Maßstab für den Gehalt dieses Branntweines an Fuselöl, d. h. im Wesentlichen an höheren Alkoholen, ist.

Ueber den Fuselölgehalt des Zwetschenbranntweines liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor. Die bereits früher (S. 49) mitgetheilten qualitativen Proben von W. Bedrödi ²⁾, der die Branntweine mit der gleichen Menge Wasser mischte und aus der mehr oder weniger starken Trübung auf den Gehalt an Fuselöl schloß, sind ohne jeden Werth, da die Trübungen keineswegs durch die höheren Alkohole, sondern durch andere, in Wasser und verdünntem Alkohol schwer oder garnicht lösliche Bestandtheile der Zwetschenbranntweine verursacht werden. Auch die Versuche von Alf. Niche ³⁾ können hier nicht herangezogen werden, da das von ihm angewandte kolorimetrische Verfahren (Kochen des von den Aldehyden befreiten Branntweines mit konzentrirter Schwefelsäure und Vergleichen der auftretenden Färbungen mit denen,

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1890. 6. 335; 1891. 7. 210 und 243; 1893. 8. 271; 1895. 11. 374.

²⁾ Ztschr. Nahr.-Untersf., Hyg., Waarenkunde 1894. 8. 189.

³⁾ Journ. pharm. chim. [6]. 1895. 2. 368.

die beim Kochen von Isobutylalkohollösungen von bekanntem Gehalte mit Schwefelsäure entstehen) unzuverlässig ist. Immerhin ist aus dem Versuchen von Riche zu ersehen, daß der Zwetschenbranntwein mitunter nicht unbedeutliche Mengen Fuselöl enthält. Er fand in drei Zwetschenbranntweinproben folgende Mengen Fuselöl, auf Isobutylalkohol berechnet:

Bezeichnung	Alkohol	Fuselöl,	Fuselöl,
	Volum- prozent	in 100 cem Branntwein	auf 100 cem ab- soluten Alkohol berechnet
		g	g
Saumur	60,5	0,174	0,288
Saumur	61,0	0,146	0,239
Gray	59,4	0,063	0,161

Wirklich einwandfrei sind nur die Versuche von M. Mansfeld ¹⁾, A. Petermann ²⁾, sowie C. Amthor und J. Zink ³⁾, die sich des Rösche'schen Verfahrens nach der Destillation der Branntweine mit Alkali bedienen. Ihre Untersuchungen über den Fuselölgehalt der Pflaumenbranntweine führten zu folgenden Ergebnissen:

Bezeichnung	Alkohol	Fuselöl	Fuselöl,	Analytiker
	Volum- prozent	in 100 cem Branntwein	auf 100 cem ab- soluten Alkohol berechnet	
		g	g	
Stibowitz	63,60	0,138	0,215	M. Mansfeld.
Stibowitz	34,25	0,129	0,377	
Ungarischer Zwetschenbranntwein	50,06	0,015	0,031	
Ungarischer Zwetschenbranntwein	52,44	0,080	0,153	
Zwetschenbranntwein aus konfiszierten Obst	46,40	0,066	0,123	A. Petermann.
Zwetschenbranntwein	53,20	0,06	0,11	
Mirabellenbranntwein	58,30	1,42	2,44	
Elf.-Lothr. Zwetschenbranntwein aus Rufach	48,80	0,23	0,47	C. Amthor und J. Zink.
Elf.-Lothr. Zwetschenbranntwein aus Thann	46,85	0,06	0,13	
Badischer Zwetschenbranntwein aus Achern (1892)	49,59	0,07	0,14	
Elf.-Lothr. Mirabellenbranntwein aus Zabern	48,15	0,18	0,37	
Elf.-Lothr. Mirabellenbranntwein, Lothringer (1894)	47,61	0,11	0,23	
Elf.-Lothr. Schlehenbranntwein aus Rufach	44,82	0,21	0,47	

Sowohl Petermann, als auch Amthor und Zink verwerfen das Savalle'sche Verfahren zur Bestimmung des Fuselöles mit konzentrierter Schwefelsäure; nach dem Rösche'schen Verfahren erhielten sie dagegen brauchbare Ergebnisse.

An der Hand der vorher mitgetheilten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines läßt sich die Frage der Anwendbarkeit des Rösche'schen Verfahrens der Fuselölbestimmung auf diesen Branntwein einwandfrei beantworten. Durch die der Fuselöl-

¹⁾ Ztschr. allgem. österr. Apoth.-Vereins 1895. 33. 705; 1896. 34. 717; 1897. 35. 636; Ztschr. Nahr.-
Untersf., Hyg., Waarenkunde 1895. 9. 318; 1896. 10. 321.

²⁾ Recherches de chimie et de physiologie appliquées à l'agriculture 1894. Band 2.

³⁾ Forschungsber. 1897. 4. 362.

bestimmung voraufgehende Destillation des Branntweines mit Alkali werden die Säuren und Ester zurückgehalten bezw. zerlegt; in das Destillat gelangen nur die Alkohole und die Aldehyde (einschließlich des Acetals), erstere unverändert, letztere verändert. Von dem ätherischen Oele des Zwetschenbranntweines kann hier abgesehen werden, da dessen Menge zu gering ist, um einen merkbaren Einfluß auf das Volumen des Chloroforms auszuüben. Nach den Ergebnissen der in einem früheren Abschnitte mitgetheilten Untersuchungen sind in 100 ccm der beiden Zwetschenbranntweinproben folgende Mengen höherer Alkohole und Aldehyde enthalten:

Bestandtheile	In 100 ccm der ursprünglichen Branntweine sind enthalten:	
	Zwetschenbranntwein g	Spätbrand. g
Acetaldehyd	0,0092	0,0080
Acetal	0,0028	0,0017
Benzaldehyd ¹⁾	0,0153	0,0136
Furfurol	0,0023	—
Normaler Propylalkohol	0,018	0,016
Isobutylalkohol	0,041	0,025
Amylalkohol	0,194	0,121

Nach der Destillation mit Kalilauge wird der Branntwein auf einen Alkoholgehalt von 30 Volumprozent verdünnt. Der Zwetschenbranntwein enthält 48,42, der Spätbrand 40,57 Volumprozent Alkohol. Um die in 100 ccm der auf 30 Volumprozent Alkohol verdünnten Branntweine enthaltenen Mengen der genannten Bestandtheile zu erhalten, sind die auf die ursprünglichen Branntweine bezogenen Zahlen mit dem Verhältniß $\frac{30}{48,42} = 0,62$ bezw. $\frac{30}{40,57} = 0,74$ zu multiplizieren. Führt man diese Rechnung aus, so ergeben sich folgende Werthe:

Bestandtheile	In 100 ccm der auf 30 Volumprozent Alkohol verdünnten Branntweine sind enthalten:	
	Zwetschenbranntwein g	Spätbrand g
Acetaldehyd	0,0057	0,0059
Acetal	0,0017	0,0013
Benzaldehyd	0,0095	0,0101
Furfurol	0,0014	—
Normaler Propylalkohol	0,0112	0,0118
Isobutylalkohol	0,0254	0,0185
Amylalkohol	0,1203	0,0895

Der Einfluß der hier genannten Stoffe (mit Ausnahme des Benzaldehydes) auf die Volumvermehrung des Chloroforms bei dem Köpfe'schen Verfahren der Fuselölbestimmung ist früher im Gesundheitsamte ²⁾ festgestellt worden. Die Volumvermehrungen des Chloroforms

¹⁾ Da das Benzaldehydcyanhydrin bei der Destillation mit Alkali zerlegt wird, wobei Cyankalium im Rückstande verbleibt, ist hier der gesammte Benzaldehyd, sowohl der gebundene, als auch der freie, in Rechnung zu ziehen. 1 Gewichtstheil Benzaldehydcyanhydrin entsprechen 0,8 Gewichtstheile Benzaldehyd.

²⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1888, 4. 154.

betragen nach voraufgegangener Destillation mit Alkali für je 0,1 g Acetal 0,060 ccm, Furfurol 0,017 ccm, Normalpropylalkohol 0,062 ccm, Isobutylalkohol 0,093 ccm, Amylalkohol 0,185 ccm. Der Acetaldehyd ist bei Anwesenheit kleiner Mengen nach der Destillation ohne Einfluß auf das Chloroformvolumen.

Der Benzaldehyd wird beim Kochen mit Alkalien zerlegt, wobei Benzylalkohol, der überdestillirt, und benzoësaures Alkali, das im Rückstande verbleibt, entstehen. 1 g Benzaldehyd giebt 0,51 g Benzylalkohol. In 100 ccm der verdünnten Branntweine sind somit nach der Destillation mit Alkali enthalten: im Zwetschenbranntweine 0,0048, im Spätbrande 0,0052 g Benzylalkohol. Da der Einfluß des Benzylalkohols auf die Volumvermehrung des Chloroforms bisher noch nicht festgestellt worden ist, wurden einige Versuche hierüber angestellt. Dieselben führten zu folgendem Ergebnisse: Ein Gehalt eines Branntweines mit 30 Volumprozent Alkohol von 0,1 ccm Benzylalkohol in 100 ccm vermehrt bei der Röse'schen Fuselölbestimmung das Chloroformvolumen im Mittel um 0,17 ccm; 0,1 g Benzylalkohol in 100 ccm Branntwein vermehrt das Chloroformvolumen um 0,16 ccm.

Berechnet man hiernach die Volumvermehrungen des Chloroforms, die durch die einzelnen Bestandtheile der Zwetschenbranntweine, soweit sie nach der Destillation mit Alkali noch wirksam sind, hervorgerufen werden, so ergeben sich die in dem folgenden Täfelchen zusammengestellten Werthe; der Acetaldehyd ist, da nach der Destillation mit Alkali ohne Einfluß auf das Chloroformvolumen, nicht mit aufgeführt.

Bestandtheile	Volumvermehrungen des Chloroforms durch die in den Zwetschenbranntweinen nach der Destillation mit Alkali enthaltenen Bestandtheile:	
	Zwetschenbranntwein ccm	Spätbrand ccm
Acetal	0,0010	0,0008
Benzaldehyd bezw. Benzylalkohol . .	0,0077	0,0083
Furfurol	0,0002	—
Normaler Propylalkohol	0,0070	0,0073
Isobutylalkohol	0,0236	0,0172
Amylalkohol	0,2224	0,1654
Summen	0,2619	0,1990

Die aus der Zusammensetzung der Branntweine berechnete Volumvermehrung des Chloroforms bei der Fuselölbestimmung nach dem Röse'schen Verfahren ergibt sich hiernach in runden Zahlen bei dem gewöhnlichen Zwetschenbranntweine zu 0,26 ccm, bei dem Spätbrande zu 0,20 ccm. Diese Volumvermehrungen sind fast ausschließlich durch die höheren Alkohole hervorgerufen. Daneben kommt nur noch der aus dem Benzaldehyd entstandene Benzylalkohol in Frage; denn der Einfluß des Furfurols ist verschwindend klein und der des Acetals in keiner Weise meßbar. Selbst die durch den Benzylalkohol bewirkte Volumvermehrung des Chloroforms, die etwa 0,008 ccm beträgt, ist auch in den feinsten Apparaten kaum noch mit Sicherheit nachweisbar. Nach Maßgabe der Rechnung wird das Chloroformvolumen durch die höheren Alkohole der Zwetschenbranntweine um 0,2530 bzw. 0,1899 ccm, durch die sonstigen nach der Destillation mit Alkali in den Zwetschenbranntweinen enthaltenen Nebenbestandtheile dagegen nur um 0,009 ccm vermehrt.

Es erübrigte nun noch, festzustellen, ob sich diese durch Rechnung aus den im Großen angeestellten Versuchen abgeleiteten Ergebnisse auch bei der Ausführung der Fuselölbestimmung im Kleinen bewahrheiten; gleichzeitig ergab sich auf diese Weise eine summarische Kontrolle der bei den Versuchen im Großen gewonnenen Zahlenwerthe über die Menge der im Zwetschenbranntweine enthaltenen höheren Alkohole. Zu dem Zwecke wurden die beiden Zwetschenbranntweine nach dem Röse'schen Verfahren auf ihren Fuselölgehalt geprüft; man bediente sich dabei des in 0,02 ccm eingetheilten Apparates des Verfassers ¹⁾, an dem man 0,01 ccm noch genau ablesen kann, und führte die Versuche mit größter Sorgfalt aus. Man ermittelte folgende Volumvermehrungen des Chloroforms: für den gewöhnlichen Zwetschenbranntwein 0,27, 0,275, 0,28, 0,28 ccm, im Mittel 0,275 ccm; für den Spätbrand 0,205, 0,21, 0,21, 0,22 ccm, im Mittel 0,21 ccm.

In dem folgenden Täfelchen sind die bei der Fuselölbestimmung im Kleinen gefundenen Werthe und die aus den Versuchen im Großen berechneten Werthe nebeneinandergestellt. Die ersten Spalten enthalten die thatsächlich gefundenen und die berechneten Volumvermehrungen des Chloroforms, die folgenden den Fuselölgehalt der auf 30 Volumprozent Alkohol verdünnten Zwetschenbranntweine und die letzten den Fuselölgehalt der ursprünglichen Branntweine.

	Volumvermehrung des Chloroforms ccm			Volumprozent Fuselöl in den auf 30 Volumprozent Alkohol verdünnten Branntweinen			Volumprozent Fuselöl in den ursprünglichen Branntweinen		
	gefunden	berechnet	Unterschied	gefunden	berechnet	Unterschied	gefunden	berechnet	Unterschied
Gewöhnlicher Zwetschenbranntwein	0,275	0,26	0,015	0,183	0,173	0,010	0,295	0,279	0,016
Spätbrand	0,21	0,20	0,010	0,140	0,133	0,007	0,189	0,180	0,009

Die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Fuselölzahlen ist in Anbetracht der Verhältnisse als ausgezeichnet zu bezeichnen.

Aus diesen Versuchen und Berechnungen ergibt sich, daß in dem Zwetschenbranntweine weder Stoffe vorhanden sind, welche in nachweisbarer Weise volumvermindernd auf das Chloroform einwirken, noch solche, welche, ohne Fuselöl zu sein, das Chloroformvolumen in irgend erheblicher Weise vermehren. Die bei der Fuselölbestimmung nach dem Röse'schen Verfahren ermittelte Volumvermehrung des Chloroforms ist somit auch bei dem Zwetschenbranntweine ein geeignetes Maß für den Gehalt desselben an Fuselöl, d. h. an höheren Alkoholen; dieses Verfahren ist ohne jede Aenderung auf Zwetschenbranntwein anwendbar.

5. Ein allgemeines Verfahren zur Untersuchung des Zwetschenbranntweines.

Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines ist, soweit die bei der Untersuchung im Kleinen der Bestimmung zugänglichen Bestandtheile in Frage kommen, der des Kirschbranntweines sehr ähnlich. Die Untersuchung des Zwetschenbranntweines erfolgt daher in derselben Weise, wie dies für den Kirschbranntwein beschrieben wurde²⁾. Für die Bestimmung der Gesamtblausäure und, sofern diese vorhanden ist, der freien Blausäure kommen in erster Linie

¹⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1889. 5. 391.

²⁾ Eb. 1895. 11. 379.

das gewichtsanalytische Verfahren und das Titrirverfahren von J. Volhard¹⁾ in Betracht²⁾. Bedient man sich zur Bestimmung der Gesamtblausäure des Destillationsverfahrens, was nothwendig ist, wenn Chloride in dem Zwetschenbranntweine enthalten sind, so leitet man entweder die Branntweindämpfe ohne Kühlung in die vorgelegte Silbernitratlösung, oder man kondensirt die Dämpfe mittelst eines Liebig'schen Kühlers, versetzt die vorgelegte Silbernitratlösung nach Beendigung der Destillation mit einigen Tropfen Ammoniak und säuert dann sofort mit Salpetersäure schwach an. Nach Maßgabe der an früherer Stelle (S. 62) mitgetheilten Versuche über das Verhalten des Benzaldehydcyanhydrins bei der Destillation ist man nur bei dieser Ausführungsweise sicher, daß die gesammte Blausäure im Destillate in freiem, durch Silbernitrat fällbarem Zustande vorhanden ist.

6. Ist es möglich, auf Grund der chemischen Untersuchung echten Zwetschenbranntwein von künstlich nachgemachtem zu unterscheiden?

Die Kennzeichen des reinen Zwetschenbranntweines sind sein Gehalt an einem charakteristisch riechenden ätherischen Oele und an Benzaldehyd und Blausäure. Die wichtigsten Verfälschungen bestehen darin, daß das reine Destillat durch Zusatz von Weingeist und Wasser gestreckt wird, oder daß gleichzeitig mit der Zwetschenmaische andere zuckerhaltige Rohmaterialien vergohren werden und der aus der vergohrenen Maische abdestillirte Branntwein als echter Zwetschenbranntwein verkauft wird. Wird der Zwetschenbranntwein mit Weingeist anderer Abstammung verschnitten, so ist eine längere Lagerungszeit erforderlich, um dem Erzeugnisse wieder einen harmonischen, ausgeglichenen Geschmack zu verleihen. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man die beiden zu mischenden Branntweine mit einander destillirt.

Durch die Gährversuche mit Zwetschen und anderen Pflaumenarten ist bewiesen worden, daß jeder Zwetschenbranntwein und allgemein jeder Steinobstbranntwein Benzaldehyd und Blausäure enthalten muß, selbst wenn er aus dem reinen Fruchtfleische mit Ausschluß aller Steine hergestellt wurde. Während der Kirschbranntwein neben solcher Blausäure, die an Benzaldehyd chemisch gebunden und nicht direkt nachweisbar ist, meist auch noch freie Blausäure enthält, scheint der Zwetschenbranntwein oft nur gebundene Blausäure zu enthalten. Theoretisch muß man daher jeden Zwetschenbranntwein, der weder Benzaldehyd noch Blausäure, letztere wenigstens in gebundenem Zustande, enthält, als Kunstprodukt beanstanden. Immerhin muß man auch in diesem Falle mit großer Vorsicht verfahren. Die freie Blausäure ist ein wenig beständiger Körper, der sich erfahrungsgemäß leicht zersetzt. Es ist daher die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß die freie Blausäure im Laufe der Zeit in dem Zwetschenbranntweine immer mehr abnimmt und schließlich ganz verschwindet. Dies ist um so näher liegend, als in dem Zwetschenbranntweine zahlreiche Bestandtheile in einem ziemlich labilen Gleichgewichtszustande sich befinden, der fortwährend kleinen Aenderungen unterworfen ist (Veresterung der Säuren, Verbindung der Aldehyde mit den Alkoholen zu Acetalen u. s. w.); so lange der Branntwein in dem luftdurchlässigen Fasse liegt, finden ferner fortwährende schwache Oxydationsvorgänge statt. Kurz, der Branntwein ist keine ruhige Masse von immer gleicher Zusammensetzung, sondern in steten langsamen Umsetzungen begriffen. Es ist kaum anzunehmen,

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 1878. 190. 47.

²⁾ Vergl. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895. 11. 364.

daß in einem solchen Medium die leicht zersetzbare und unbeständige Blausäure unverändert bleiben sollte. Zwei Beobachtungen an Kirschbranntweinen, die in Glasflaschen aufbewahrt wurden, bestätigen diese Annahme; ihr Gehalt an freier Blausäure ging innerhalb dreier Jahre von 18,3 mg auf 13,4 mg bezw. von 16,0 mg auf 10,7 mg im Liter zurück. Weitere Dauerversuche müssen lehren, ob durch längeres Lagern, namentlich in Holzgebunden, die Blausäure nicht völlig verschwindet.

Das Benzaldehydcyanhydrin ist in verdünnter Lösung ungleich beständiger als die freie Blausäure und auch als der freie Benzaldehyd; ohne Zweifel ist es nur dem Umstande, daß der Benzaldehyd und die Blausäure chemisch mit einander verbunden sind, zu danken, wenn in alten, lange auf Holzfässern lagernden Steinobstbranntweinen diese beiden Stoffe noch angetroffen werden. Aber auch bezüglich des Benzaldehydcyanhydrins ist die Möglichkeit eines allmählichen Zerfalles nicht ausgeschlossen, indem sich diese schon durch die Hitze zersetzbare Verbindung durch langsame Dissoziation in ihre Bestandtheile zerlegt, die dann jeder für sich der Zersetzung anheimfallen. Erfahrungen liegen dem Verfasser hierüber nicht vor.

Daß der freie Benzaldehyd leicht veränderlich ist, bedarf keiner näheren Begründung. In erster Linie unterliegt er wohl der Oxidation, wobei Benzoesäure entsteht, die sich in dem Zwetschenbranntweine wieder größtentheils mit dem Alkohol zu Aethylbenzoat verbindet; ob der freie Benzaldehyd nicht auch noch anderen Zersetzungen unterliegt, muß dahingestellt bleiben.

Hiernach könnte es vorkommen, daß man sehr alten Zwetschenbranntwein antrifft, der weder Benzaldehyd noch Blausäure, sei es in gebundenem, sei es in freiem Zustande, enthält. Während der Benzaldehyd wenigstens noch Spuren seines einstmaligen Daseins hinterläßt, nämlich Benzoesäure, die freilich im Branntweine nicht so leicht nachzuweisen ist als der Benzaldehyd, bleibt von der Blausäure kein nachweisbarer Zeuge zurück. Wenngleich ein solcher Fall bisher nicht beobachtet worden ist, mahnt er doch zur Vorsicht bei der Beurtheilung sehr alter Zwetschenbranntweine. Ob wirklich sehr alte Zwetschenbranntweine im Handel vorkommen, erscheint zweifelhaft. Denn der Zwetschenbranntwein ist kein so hochgeschätzter Edelbranntwein wie etwa der Kirschbranntwein oder der Kognak, die man oft Jahrzehnte lagern läßt, um ihr Aroma im höchsten Maße zu entwickeln und zu verfeinern; der Preis, den der Zwetschenbranntwein erzielt, ist auch nicht so hoch, daß ein langjähriges, mit hohem Zinsverluste verknüpftes Lagern sich als nutzbringend erweise. Bei den gewöhnlichen Zwetschenbranntweinen des Handels wird man daher das vollständige Fehlen von Benzaldehyd und gebundener Blausäure als Beweis ansehen dürfen, daß ein Kunstprodukt vorliegt. Eher wird man bei dem geschätzteren und theureren Kirschbranntweine, für den alles über den Zwetschenbranntwein Gesagte zutrifft, in einem solchen Falle mit Vorsicht verfahren müssen.

Wenn man in einem Zwetschenbranntweine Blausäure und Benzaldehyd findet, so ist damit keineswegs bewiesen, daß der Branntwein echt ist. Der Gehalt des echten Zwetschenbranntweines an diesen beiden Bestandtheilen kann je nach den Umständen innerhalb weiter Grenzen schwanken; neben der Art und dem Reifezustande des Rohmaterials ist hierauf die Art der Darstellung von ausschlaggebender Bedeutung. Es wird daher kaum möglich sein, Grenzzahlen für den Gehalt des Zwetschenbranntweines an Benzaldehyd und Blausäure aufzustellen, selbst wenn einmal ein viel reicheres Untersuchungsmaterial vorliegt als gegenwärtig. Streckung des Zwetschenbranntweines durch Zusatz von Branntwein anderer Abstammung, be-

stehe sie in unmittelbarem Zusätze oder in dem Mitvergährenlassen anderer zuckerhaltiger Stoffe, läßt sich daher bis jetzt im Allgemeinen nicht nachweisen.

Der Gehalt eines Branntweines an Benzaldehyd und Blausäure ist überhaupt kein sicheres Zeichen dafür, daß ein Steinobstbranntwein vorliegt; denn diese Stoffe können dem Branntweine in beliebiger Menge zugesetzt werden. Abgesehen davon, daß Benzaldehyd und Blausäure künstlich hergestellt werden, bieten sich im Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser Gemische der beiden Stoffe dar, die sich vorzüglich zur Herstellung künstlicher Steinobstbranntweine eignen; daselbe gilt von den durch Destillation von gepulverten Kirschen-, Pflaumen- und namentlich Pfirsichkernen hergestellten Kernessenzen, die wohl größtentheils zur Branntwein- und Likörfabrikation verwendet werden.

Wenn es auch denkbar ist, daß Steinobstbranntweine vorkommen, die keine Spur Benzaldehyd und Blausäure enthalten, so müssen sie doch nothwendigerweise Zerlegungsprodukte des Benzaldehyds, insbesondere Benzoësäure bezw. Aethylbenzoat enthalten. Aus dem Fehlen dieser Stoffe kann man auf eine Verfälschung des Branntweines schließen; zu ihrem Nachweise wird freilich eine größere Menge Branntwein (mindestens ein Liter) in Arbeit zu nehmen sein. Die Gegenwart von Benzoësäure ist natürlich kein Beweis der Echtheit; denn einerseits können Benzoësäure und Aethylbenzoat künstlich zugesetzt werden, andererseits können sie aus künstlich zugesetztem Bittermandelöl entstanden sein.

Nach den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen enthält der Zwetschenbranntwein häufig nicht unerhebliche Mengen Fuselöl (höhere Alkohole). Innerhalb welcher Grenzen der Fuselölgehalt schwankt, läßt sich zur Zeit nicht angeben; man darf aber annehmen, daß diese ziemlich weit sind. Die Bedingungen, unter denen die Gährung der Zwetschenmaischen verläuft, und die Art der Destillation unterliegen manchen Abweichungen; insbesondere wird es viel darauf ankommen, ob eine zweite Destillation, eine Läuterung des Rohbrandes stattfindet, und wie diese ausgeführt wird. Wenngleich hierdurch eine erhebliche Minderung des Fuselölgehaltes verursacht werden kann, so ist es doch ausgeschlossen, daß die höheren Alkohole dadurch vollständig entfernt werden. Dies ist für die Beurtheilung der Zwetschenbranntweine des Handels von Bedeutung. Meist werden die künstlichen Branntweine unter Verwendung von Feinsprit hergestellt; in den meisten Rezeptbüchern wird sogar ausdrücklich Weinsprit, d. h. der beste und reinste im Handel befindliche Spirit vorgeschrieben. Ein aus Feinsprit unter Zusatz von Ethern und Bittermandelwasser oder Kernessenz hergestellter künstlicher Zwetschenbranntwein wird sich von dem echten durch das Fehlen des Fuselöles unterscheiden. Nimmt man andererseits statt Feinsprit Fuselöl enthaltenden Rohspiritus, so ist es schwer, den dem letzteren je nach seiner Abstammung zukommenden eigenartigen Geruch und Geschmack zu verdecken; ein erfahrener und geübter Branntweinschmecker, wie es deren in den Kreisen der Fabrikanten und Händler giebt, wird ein solches Kunstprodukt herausfinden.

Wirklich kennzeichnend für den Zwetschenbranntwein und nur diesem eigenthümlich ist das den reifen Zwetschen entstammende ätherische Del. Chemisch ist dieses nicht faßbar, es läßt sich aber durch den Geruch deutlich erkennen. Schüttelt man den auf etwa 20 Volumprozent verdünnten Zwetschenbranntwein mit Chloroform aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms ein Del, das neben Fuselöl und anderen angenehm ätherisch riechenden Stoffen deutlich den Geruch nach getrockneten Zwetschen erkennen läßt. Leider ist auch dies kein sicheres Merkmal des echten Zwetschenbranntweines. Die Kunstprodukte läßt man häufig,

vielleicht in der Regel, längere Zeit über getrockneten Zwetschen (Bacnpflaumen) lagern und destillirt sie dann ab. Da die getrockneten Zwetschen reich an dem charakteristischen Geruchstoffe dieser Obstart sind, so gelangt dieser bei der Destillation in den Branntwein und macht ihn nach einigem Lagern dem echten Branntweine in Geruch und Geschmack ungemein ähnlich. Ist ein so mit Zwetschenaroma beladener künstlicher Branntwein im Uebrigen geschickt hergestellt, so daß er bei der chemischen Untersuchung Werthe ergiebt, die man auch bei echtem Zwetschenbranntweine trifft, so wird es kaum möglich sein, das Kunstprodukt als solches zu erkennen.
