

Weinen mit Sicherheit nachzuweisen, wenn irgend erhebliche Mengen davon vorhanden sind. Schwieriger ist es dagegen festzustellen, ob die geringsten Spuren, welche mit der erwähnten Reaction in ihrer empfindlicheren Abänderung noch nachgewiesen werden können, im Wein vorhanden sind. Denn erstens tritt bei Berührung der Jungweine mit der Schwefelsäure eine mehr oder weniger starke Braunfärbung ein, die namentlich bei Durchführung der Prüfung in Porzellanschälchen eine geringe Blaufärbung vollständig verdecken kann. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wurden mit bestem Erfolg nach dem Vorschlage der österreichischen Önochemiker an Stelle der Porzellanschälchen Reagircylinder benutzt, in denen es nicht schwer ist, eine zu schnelle Vermischung der zu prüfenden Flüssigkeit mit der Schwefelsäure und damit eine zu starke Bräunung zu verhindern. Durch Einstellen des Reagirröhrlchens in kaltes, destillirtes Wasser liess sich die Prüfung selbst bei etwas zuckerhaltigen Weinen auf diesem Wege durchführen.

Es hat sich aber dabei ein anderer Übelstand herausgestellt, dessen in der Literatur, soweit mir bekannt, nirgends Erwähnung gethan ist. Trotz aller Bemühungen ist es mir nicht möglich gewesen, eine von Oxyden des Stickstoffs völlig freie Thierkohle zu gewinnen. Selbst wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser unter Druck führte nicht zu dem gewünschten Ziele. Wenn man grössere Mengen der so behandelten Thierkohle mit destillirtem Wasser, das keine Reaction zeigte, auskochte und die so erhaltene Flüssigkeit in oben angegebener Weise prüfte, erhielt man, allerdings immer erst nach längerem Stehen, eine schwache Blaufärbung. Bei der Prüfung der Flüssigkeit in Porzellanschälchen ergab sich keine Reaction, weil diese Art der Durchführung weniger empfindlich ist. Dass alle verwendeten Reagentien, Filter u. s. w. auf Salpetersäure sorgfältigst geprüft wurden, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden. Die Fehlerquelle lag zweifellos in der Thierkohle.

Ich habe daher auch die bei sicher absolut reinen Naturweinen nach mehreren Stunden bisweilen eintretende, ganz schwache Reaction nicht als Beweis für die Gegenwart von Salpetersäure im Wein ansehen können. Die Prüfung derartiger Weine im Porzellanschälchen ergab immer ein negatives Resultat.

Eine deutliche Reaction ist bei keinem der vorliegenden Weine erhalten; irgend erhebliche Mengen von Nitraten sind also

nicht darin vorhanden. Ob die minimalen Spuren, welche mittels der empfindlichsten Modification der Methode noch nachweisbar sind, in den Weinen vorhanden waren, muss nach dem oben Gesagten dahingestellt bleiben. Eine praktische Bedeutung hat diese letztere Frage kaum, da auch ohne absichtlichen Wasserzusatz kleine Mengen von Salpetersäure leicht in den Wein gelangen können (durch Regen während der Lese, durch Schwenkwasser der Bütten, Fässer u. s. w.).

6. Extract. Der Extractgehalt der meisten Weine ist als ein hoher zu bezeichnen. Insbesondere gilt dies von den Rheingauer Weinen. Ihnen sehr nahe kommen die Weine aus dem Nahethal und dem Rheinthal unterhalb des Rheingaus. Selbst wenn man annimmt, dass der noch vorhandene Zucker vollständig vergährt, bleibt ein Extractgehalt, der bei fast allen Weinen der genannten Gebiete sehr erheblich über 1,5 g in 100 cc liegt. Ähnliches gilt von dem Extractgehalt nach Abzug der nicht-flüchtigen und der freien Säuren.

Sehr viel niedriger ist der Extractgehalt der Moselweine; er liegt zwar auch nach Abzug der nicht-flüchtigen und der freien Säuren noch bei allen Weinen über 1,1 bezüglich 1,0 g in 100 cc, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die durch Nachgährung eintretende Extractverminderung bei einigen der Weine den Gehalt unter obige Grenze erniedrigen wird.

Gerade bei Beurtheilung des Extractgehaltes ist zu berücksichtigen, dass der Jahrgang 1892 ein sehr reifer war. In weniger guten Jahren sind nach meinen Erfahrungen auch im Rheingau die Zahlen für den Extractgehalt nach Abzug der Säuren ganz erheblich niedriger.

Der Assistent der chemischen Versuchsstation, Herr Dr. Hase, hat mich bei der Durchführung der vorstehend besprochenen Untersuchungen mit grossem Fleisse unterstützt, wofür ihm auch an dieser Stelle zu danken, mir eine angenehme Pflicht ist.

Geisenheim, Juni 1893.

### Über künstliche Trona.

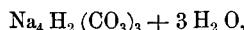
Von

B. Reinitzer.

Im Heft 15, Seite 445 dieser Zeitschrift macht Herr Professor Dr. Clemens Winkler in einem Aufsatze unter dem Titel: „Über künstliche Mineralien“, unter anderem auch

Mittheilungen über die von mir seinerzeit (1887) gemeinsam mit Herrn Prof. V. v. Zepharovich untersuchte und von letzterem in der „Zeitschrift für Krystallographie XIII, 2, S. 135 u. f. beschriebene künstliche Trona. Herr Prof. Winkler sagt in diesem Aufsatze: „Ein derartiges, in der Ammoniaksodafabrik Ebensee entstandenes Product besass nach der Untersuchung durch Hrn. Prof. Dr. B. Reinitzer in Graz ganz die Zusammensetzung der natürlichen Trona. Für diese wird, gemäss der Klaproth'schen Analyse allgemein die Formel  $\text{Na}_4 \text{H}_2 (\text{CO}_3)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  angenommen“ u. s. w.

Es ist das ein Irrthum, den zu berichtigen mir hier gestattet sein möge. Meine i. J. 1887 ausgeführten Analysen der fraglichen Verbindung führten nicht zu der damals noch geltenden Tronaformel



sondern zu der seither angenommenen Formel:



zu der auch Herr Prof. Winkler auf Grund seiner Analyse gelangt. Der Beweis, dass die fragliche Verbindung Trona sei, konnte in Folge dieser Nichtübereinstimmung der Zusammensetzung mit der damals noch geltenden Klaproth'schen Formel erst auf Grund von Messungen der Krystalle und der Untersuchung des optischen Verhaltens derselben erbracht werden und ist ein Verdienst des inzwischen verstorbenen Mineralogen Prof. v. Zepharovich. Ich glaubte anfänglich ein neues Natriumcarbonat vor mir zu haben und wurde erst durch Zepharovich darüber belehrt, dass der Körper zweifellos Trona, also das älteste bekannte Natriumcarbonat sei, aus dessen Namen bekanntlich durch Umstellung der Name des Alkalis „Na-tron“ (welches zugleich der mineralogische Name für die natürlich vorkommende Soda ist) entstanden sein soll.

Daraus ergab sich von selbst, dass die Zusammensetzung der Trona bis dahin falsch angegeben worden war und dass dieselbe künftig durch die gefundene neue Formel, welche schon Laurent als der Zusammensetzung des Urao (der amerikanischen Trona) besser entsprechend bezeichnet hat, ausgedrückt werden müsse. Da die Veröffentlichung der genannten Arbeit in keinem eigentlich chemischen Fachblatte erfolgte und daher von den Chemikern wohl übersehen worden ist, so möge zum Beweise des Gesagten die Anführung einiger Stellen aus derselben gestattet sein. Zepharovich schreibt:

„Unter diesen Umständen war es mir sehr erwünscht, die anscheinend ausgezeichneten wasserhellen Krystalle in der bekannten Tronacomposition,

welche mir von Herrn Dr. B. Reinitzer aus der Sodaefabrik in Ebensee übersendet wurden, näher zu untersuchen. Als Resultat ergab sich, dass die gut bestimmbar Formen mit den goniometrischen Angaben Haidinger's nahezu übereinstimmen und auch die von Des Cloizeaux ermittelten optischen Eigenschaften besitzen, daher sie ident mit den bisher als Trona beschriebenen Krystallen sind; die chemische Constitution derselben ist aber, wie die Analysen zeigten, eine von der für die Tronakrystalle bisher angenommenen verschiedenen, und entspricht, nach früherer Nomenklatur, einem vierdritteltohlensäuren Natron, bez. der Formel:  $\text{Na}_6 \text{C}_4 \text{O}_{11} + 5 \text{H}_2\text{O}.$ “

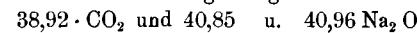
Es folgen nun die Ergebnisse der krysallographischen Bestimmungen, worauf es dann weiter heisst:

„Das Volumgewicht fand Reinitzer zu 2,14 bei  $15^\circ$  (zwei Bestimmungen im Piknometer mittels Chloroform ergaben bei Anwendung von 2 g ganzer Krystalle und feinen Pulvers speciell 2,140 und 2,143.) Haidinger's Angabe 2,112 ist demnach wohl etwas zu niedrig.

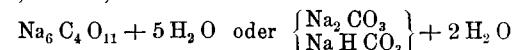
Über die Zerlegung der Tronakrystalle aus der Ebenseer Fabrik verdanke ich Herrn B. Reinitzer die folgenden Angaben:

	Gefunden	Berechnet
Kohlensäure	38,93	38,92
Natron	40,77	41,18
Wasser	19,96	19,90
Natriumsulfat	0,20	100,00.
	99,86	

Wiederholte Bestimmungen ergaben:



Das Verhältniss:  $\text{CO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 4,04 : 3 : 5,06$  oder  $4 : 3 : 5$  führt zur Formel:



nach welcher die Zahlen der zweiten Columne berechnet sind. Die bei der Wasserbestimmung entweichende Kohlensäure wurde absorbiert und entsprechend 9,84 Proc. gefunden, wobei sich der Überschuss gegen die Rechnung (9,73 Proc.) wohl dadurch erklärt, dass ein kleiner Theil der Substanz beim Glühen mit der Kugelröhre zusammenschmolz und durch die Kieselsäure des Glases noch etwas Kohlensäure ausgetrieben wurde. Ferner ergab sich der Glührückstand der Substanz mit 70,44 und 70,46 Proc., während er sich nach obiger Formel mit 70,37 Proc. berechnet. Eine fernere Bestätigung der von Reinitzer ermittelten Zusammensetzung liefern die von Herrn Dr. J. Kachler im Laboratorium der Wiener Universität mit sorgfältig ausgewählten Krystallen vorgenommenen Bestimmungen.

	Gefunden	Berechnet
	a	b
Natron	41,12	41,14
Glührückstand	70,37	70,22

In Kachler's Material war Schwefelsäure in merklicher Menge nicht nachzuweisen, dagegen fanden sich Spuren von Chlor, Eisen und Thonerde.

Die von Boussingault für „Urao“ angegebene Zusammensetzung kommt Reinitzer's Analyse

sehr nahe und entspricht daher dem Urao die obige Formel viel besser, als die bisher für die Trona angenommene, ein Umstand, auf welchen bereits Laurent vor längerer Zeit aufmerksam machte<sup>1)</sup>. Die Uraokristalle stimmen aber mit den von mir gemessenen der künstlichen Verbindung, sowie mit jenen aus Fezzan überein, daher auch für die letzteren die obige Constitutionsformel zu gelten hat. Die sonstigen nicht krystallisierten natürlichen „Trona“-Vorkommen werden als Gemenge der reinen Trona mit anderen Natriumcarbonaten zu betrachten sein.“

Es wäre natürlich interessant gewesen, durch neuerliche Analysen von natürlicher krystallisirter Trona eine weitere Bestätigung für die neue Formel bieten zu können. Hofrath Zepharovich, der mit allen grösseren mineralogischen Museen in Verbindung stand, hat sich vergeblich bemüht, mir Material für solche Analysen zu verschaffen. Statt der erhofften natürlichen Trona kamen von allen Seiten Bitten um Beteilung mit künstlichen Krystallen aus dem Ebenseer Vorrath. Obgleich das Mineral in Fezzan derb in solchen Massen vorkommt, dass es dort in den steinarmen Gegenden sogar als Baustein benutzt wird, so scheinen reine Krystalle doch Seltenheiten zu sein.

Die chemische Untersuchung natürlicher Trona, die ich aus Mangel an Material nicht vornehmen konnte, ist jedoch und zwar gleichzeitig mit unserer Arbeit und unabhängig von derselben von dem amerikanischen Staatsgeologen T. M. Chatard durchgeführt worden und zwar mit dem von uns vorausgesagten Ergebniss. Ich habe, da mir die ursprüngliche Veröffentlichung Chatard's unbekannt blieb und auch jetzt noch unzugänglich ist, erst vor Kurzem von dem Inhalte derselben aus dem ausführlichen und interessanten Aufsatze Prof. Dr. G. Lunge's in dieser Zeitschrift („Natürliche Soda“, 1893, Heft 1) Kenntniss erhalten.

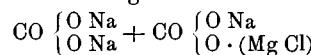
Herr Prof. Dr. G. Lunge führt in dieser Abhandlung auch den Aufsatz von Zepharovich an, jedenfalls ohne nähere Kenntniss vom Inhalte desselben, da er die Aufklärung des Irrthums über die Tronaformel nur Chatard zuschreibt.

Die Bildung künstlicher Trona hat in der Ebenseer Fabrik nur kurze Zeit hindurch, unmittelbar nach der Betriebseröffnung stattgefunden und wurde, da die grossen Massen der auftretenden Trona eine arge Störung des Krystalsodabetriebes verursachten, sofort verhindert, als durch die Untersuchung des Körpers die Ursache seiner Entstehung aufgeklärt worden war.

<sup>1)</sup> Liebig und Kopp, Jahresbericht 1852, S. 360.

Der aus jener Zeit noch übrig gebliebene Vorrath schöner Krystalldrusen wurde auf die Bitte des Vorstandes des kaiserlich mineralogischen Hofmuseums in Wien dieser Anstalt zur Verfügung gestellt.

Bezüglich der zweiten, ebenfalls dem Ammoniaksodaprocess entstammenden, von mir analysirten und von Zepharovich krystrallographisch untersuchten Verbindung, dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg CO}_3$ ,  $\text{Na Cl}$ , oder nach der sehr glücklichen Deutung Prof. Winkler's:



möge mir der Hinweis gestattet sein, dass dieselbe von einem gewissen theoretischen Interesse ist. Aus theoretischen Gründen muss man bekanntlich schliessen, dass bei der gleichzeitigen Lösung von Natriumchlorid und Ammoniumcarbonat in Wasser vier Salze in der Lösung vorhanden sein müssen, nämlich ausser den beiden genannten noch Natriumcarbonat und Ammoniumchlorid. — Es muss also beim Ammoniaksodaprocess bereits in der sogenannten ammoniakalischen Soole das Vorhandensein grosser Mengen von Soda einerseits und Chlorammonium anderseits angenommen werden.

Die Zusammensetzung der aus dieser Flüssigkeit in grosser Menge auskrystallisirenden genannten Verbindung liefert den unmittelbaren Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht. Der Körper enthält 41,34 Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , das in der Lösung fertig gebildet angenommen werden muss.

Graz, chemisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule, 9. September 1893.

### Brennwerthbestimmungen. ·

Von

Ferd. Fischer.

*[Schluss von S. 397.]*

Zur Elementaranalyse der Brennstoffe ist zunächst zu bemerken, dass besonders Holz und leichter Torf in zerkleinertem Zustande nach dem Trocknen ungemein hygroskopisch sind, so dass ein genaues Abwägen der Proben sehr schwierig ist. Dieser Übelstand wird dadurch gehoben, dass man mit einer kleinen Handwage etwa 0,4 g der lufttrocknen Probe abwiegt und in 8 bis 10 mm dicke Cylinder presst<sup>1)</sup>, welche nun im offnen Wägegläschen im Trockenschrank bei 110 bis 115° getrocknet werden.

<sup>1)</sup> Vgl. d. Z. 1892, 541; Taschenbuch für Feuerungstechniker 2. Aufl. S. 64.