

über 26 Proc., so konnten die Gemenge nicht mehr zur Explosion gebracht werden. Die Versuche wurden mit einem Gas vorgenommen, das bei 18° und 738 mm B. 14,8 Vol.-Proc. Petroläther in Dampfform enthalten hat.

Die von Hempel-Dennies empfohlene Methode zur Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe verwende ich schon seit längerer Zeit bei meinen allmonatlich auszuführenden Analysen des Leuchtgas. Bekanntlich wurden beim Leuchtgas neuerdings die schweren Kohlenwasserstoffe, welche man aus der Differenz nach Absorption mittels rauchender Schwefelsäure bestimmt, getrennt in die dampfförmigen und die gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe. Erstere sind hauptsächlich Naphtalin und Benzol. Die Methode besteht darin, dass man in Hempel'schen Absorptionspipetten die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe von absolutem Alkohol absorbiren lässt und in einer zweiten Pipette die von dem Gas aufgenommenen Alkoholdämpfe mit Wasser wegnimmt, das mit Gas gesättigt ist. Die Pipetten sind wie die Hempel'schen Explosionspipetten construirt, nur fehlen die bei jenen für die elektrische Zündung eingefügten Platindrähte. Als Sperrflüssigkeit dient natürlich Quecksilber.

Für 100 cc Leuchtgas verwendet man 1 cc absoluten Alkohol und 1 cc Wasser. Die Zeitdauer bis zur Ablesung der entsprechenden Gasvolumen hat 3 Minuten zu betragen. Zur Entfernung von Kohlenwasserstoffdämpfen aus mit diesen carburirter Luft eignet sich, wie vorauszusehen war, die Hempel-Dennies'sche Methode ebenfalls. Nur müssen mindestens 4 bis 5 cc absoluter Alkohol verwendet werden. Zur Wegnahme der von der Luft, die nun von dem Carburationsmittel befreit ist, aufgenommenen Spuren Alkohols genügen 4 bis 5 cc Wasser. Zweckmässig ist, die Absorption in der Weise durchzuführen, dass man das in der Hempel'schen Bürette gemessene Luftgas in die mit dem absoluten Alkohol beschickte Absorptionspipette überführt und mehrere Minuten schüttelt (2 bis 3), alsdann lässt man das Gas in die Bürette zurücksteigen und führt es darauf ein zweites Mal in die Pipette über, schüttelt einigemal tüchtig durch, und bringt das Gas in die Bürette zurück. Nun führt man das Gas (oder nunmehr die Luft) in die mit Wasser beschickte Pipette und führt den Versuch in bekannter Weise zu Ende.

Chemisches Laboratorium der Stadt Stuttgart im November 1896.

## Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers im Wein.

Von

Dr. Paul Kulisch, Geisenheim.

Die Untersuchungen, über deren Ergebnis ich nachstehend berichten möchte, sind veranlasst worden durch Meinungsverschiedenheiten, welche in der Sitzung der Weinstatistik-Commission vom 23. Juni 1895 hinsichtlich der zur Inversion des Rohrzuckers im Wein erforderlichen Salzsäuremenge hervortraten. Die amtliche Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines (d. Z. 1896, 502, 503) schreibt für die Bestimmung des Rohrzuckers vor, den neutralisirten und von Alkohol befreiten Wein zu benutzen, nachdem derselbe soweit verdünnt ist, dass er nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthält. Auf 100 cc dieser verdünnten Lösung sollen ausserdem vor dem Auffüllen 3 Tropfen einer gesättigten Sodalösung enthalten sein behufs Ausscheidung von Phosphaten, die andernfalls in der Seignettesalzlösung sich ausscheiden und mit dem Kupfer auf dem Asbestfilter gewogen werden würden. Nach dem Salzsäurezusatz soll die Flüssigkeit 30 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt werden.

Gegenüber dem Vorschlage, zur Inversion des Rohrzuckers nur mit einigen Tropfen Salzsäure schwach anzusäuern, sprach man sich übereinstimmend dahin aus, dass die Menge der Salzsäure quantitativ zu bemessen sei. Hinsichtlich der Menge war die Mehrheit für das Verfahren von Hilger (5 cc 1 proc. Salzsäure auf 50 cc Wein).

Auf Grund meiner Erfahrungen über die Bestimmung des Rohrzuckers konnte ich auch diese Menge noch nicht in allen Fällen für ausreichend halten, da in dem für die Bestimmung vorbereiteten Wein immer mehr oder weniger erhebliche Mengen von Salzen organischer Säuren vorhanden sind. Die Salzsäure wird unter diesen Umständen, mindestens zum Theil, an Basen gebunden und die organische Säure in Freiheit gesetzt. Jedenfalls ist ihre Wirkung unter diesen Verhältnissen viel geringer, als wenn man einen Wein direkt ohne vorherige Neutralisation oder gar eine Rohrzuckerlösung ohne wesentlichen Gehalt an Salzen organischer Säuren mit derselben Salzsäuremenge versetzt. Ich hatte bereits bei meinen Untersuchungen über die Bestimmung des Rohrzuckers in Früchten und Obstsäften (Landw. Jahrb. 1890, 109; 1892, 427. d. Z. 1894, S. 148) die Beobachtung gemacht, dass die an reinen Rohrzuckerlösungen ermittelten

Werthe für die Inversionskraft der Salzsäure aus den bereits angedeuteten Gründen auf Pflanzensäfte nicht übertragen werden können. Bei einigen orientirenden Versuchen, die behufs Ergänzung meiner früheren Erfahrungen speciell mit Wein angestellt wurden, erhielt ich die nachfolgenden Resultate.

Versuch I: 500 cc Wein wurden neutralisirt, auf  $\frac{1}{4}$  eingedampft, filtrirt und nach Zusatz von 100 g Kandis und 15 Tropfen gesättigter Sodalösung auf 500 cc wieder aufgefüllt. Je 50 cc dieser Flüssigkeit, welche also in 100 cc etwa 20 g Rohrzucker enthielt, wurden mit wachsenden Mengen Salzsäure (spec. Gew. 1,124)  $\frac{1}{2}$  Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. In den erhaltenen Flüssigkeiten wurde nach Neutralisation der Salzsäure der Invertzucker im Übrigen nach den Bestimmungen der jetzigen Reichsvorschrift ermittelt.

Auf 50 cc Wein zur Inversion verwendet cc  
Salzsäure 1,124: 0,25 0,5 1,0

In 100 cc Wein

gefunden:

gg Invertzucker	0,73	2,49	19,06
gg Rohrzucker	0,69	2,36	18,11

Versuch II: 250 cc Wein wurden neutralisirt, auf  $\frac{1}{4}$  eingedampft, mit 7 Tropfen gesättigter Sodalösung und 2,447 g gewöhnlichen Hutzuckers versetzt, dann das Ganze auf 250 cc aufgefüllt. Hiervon wurden je 50 cc mit wachsenden Mengen Salzsäure 1,124 versetzt und 30 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Zuckerbestimmung wie oben.

Auf 50 cc Wein zur Inversion verwendet cc  
Salzsäure 1,124: 0,08 0,16 0,24 0,60

In 100 cc Wein

gefunden:

gg Invertzucker	0,035	0,037	0,044	0,436
gg Rohrzucker	0,033	0,035	0,042	0,414

Versuch III: Auf 100 cc eines, nach obiger Vorschrift vorbereiteten Weines mit weniger als 0,1 g Zucker wurden 0,984 g chemisch reinen Rohrzuckers gelöst und davon 50 cc mit 1 cc Salzsäure 1,124 invertirt (30 Minuten im siedenden Wasserbade). Auf 100 cc wurden gefunden Gesamttzucker als Invertzucker berechnet 1,163, entsprechend 1,105 g Rohrzucker.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich das mit aller Sicherheit, dass ein Zusatz von 0,2 cc Salzsäure 1,124 auf 50 cc Wein, welche dem Hilger'schen Vorschlage entsprechen, schon bei Weinen, welche nicht mehr als 1 Proc. Rohrzucker enthalten, zur Inversion desselben unter Umständen nicht ausreicht; ja sogar der qualitative Nachweis des Rohrzuckers ist auf diesem Wege nicht immer möglich. Auf Grund früherer Versuche hielt ich es für angemessen, auf 50 cc

neutralisirten Weines 1 cc Salzsäure 1,124 vor der Inversion zuzusetzen. Aus Versuch III glaubte ich folgern zu dürfen, dass diese Salzsäuremenge den Zucker noch nicht wesentlich angreift.

Zu einer erneuten eingehenderen Bearbeitung dieses Gegenstandes gab mir Veranlassung der Aufsatz Barth's: „Zur Untersuchung und Beurtheilung der Süssweine (Forschungsberichte 1896, 21). Barth schliesst sich hinsichtlich der Salzsäuremenge dem Vorschlage Hilger's an, wobei er, ohne weitere Prüfung meiner Einwände, voraussetzt, dass 5 cc 1 proc. Salzsäure zur Inversion des Rohrzuckers ausreichend seien. Dass diese Annahme unrichtig ist, ergibt sich zur Genüge aus den eben mitgetheilten Versuchsergebnissen. Die später zu besprechenden Versuche werden weitere Beweise in dieser Richtung beibringen. Wesentlicher ist die weitere Behauptung, dass bei Zusatz von 1 cc Salzsäure 1,124 auf 50 cc, bei der Inversion der Zucker im Wein bereits theilweise zersetzt werde. Barth spricht an dieser Stelle von einem „Verfahren Kullsch“. Nach diesem soll der Wein ohne vorherige Neutralisation zur Entfernung des Alkohols eingedampft und nach der Auffüllung auf 50 cc mit 1 cc Salzsäure invertirt werden. Einen dahin gehenden Vorschlag habe ich, wie ich hiermit feststellen möchte, niemals gemacht. Meinen Antrag, grössere Salzsäuremengen zuzusetzen, habe ich im Gegentheil damit begründet, dass die in dem (neutralisirten) Wein vorhandenen Salze organischer Säuren die invertirende Kraft der Salzsäure beeinträchtigen. Auch die Zersetzung des Zuckers wird durch die Gegenwart derselben wesentlich herabgestimmt. Daher sind die von Barth hinsichtlich der Zersetzung des Zuckers gemachten Beobachtungen durchaus nicht direct auf die von mir vorgeschlagene Arbeitsweise zu übertragen.

Ein Unterschied besteht zwischen Barth's Versuchen und meinem Vorschlage weiter darin, dass ich nur den Einfluss der Salzsäure auf die Reductionskraft des Zuckers bei der gewichtsanalytischen Bestimmung (also in etwa 1 proc. Lösung) geprüft und in dieser Richtung Vorschläge gemacht habe, während Barth die Wirkung der Salzsäure auf das Drehungsvermögen des Zuckers bei Einwirkung in concentrirter Lösung untersucht hat.

Immerhin lassen meine älteren Versuche insofern Zweifel zu, als die zerstörende Wirkung der Salzsäure auf Zucker nur im unverdünnten Wein, also bei Gegenwart von relativ grossen Salzmenen geprüft ist. Es

war sehr wohl denkbar, dass bei starker Verdünnung der Weine die invertirende und auch die zersetzende Kraft derselben Salzsäuremenge eine wesentlich andere sein werde.

Durch den Umstand, dass die Reichsvorschrift betreffend die chemische Untersuchung des Weines auch den Zusatz von nur 5 cc 1 proc. Salzsäure vorsieht, ist die uns hier beschäftigende Frage eine brennende geworden. Der Wunsch, nicht nur an der betreffenden Vorschrift Kritik zu üben, sondern an deren Stelle einen nach allen Richtungen geprüften neuen Vorschlag zu setzen, hat mich veranlasst, bei den nachstehend beschriebenen Versuchen über die Bestimmung des Rohrzuckers im Wein alle Factoren, welche in dieser Hinsicht von Bedeutung sein können, in Berücksichtigung zu ziehen.

[Fortsetzung folgt.]

## Mittheilungen aus der Farbenindustrie I.

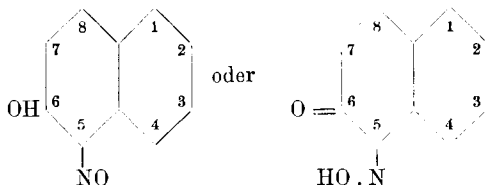
Von

Ludwig Paul.

[Schluss von S. 25.]

### II. Darstellung des $\beta$ -Naphthohydrochinons aus $\alpha$ -Nitroso-Naphtol.

Wesentlich billiger und einfacher lässt sich das  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphtalin ( $\beta$ -Naphthohydrochinon) darstellen, wenn man als Ausgangsmaterial das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol:



wählt<sup>9)</sup>.

1.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol. Nach der von Ilinski und Henriques<sup>10)</sup> beschriebenen Darstellungsmethode lässt sich das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol mit Leichtigkeit im Grossen herstellen.

20 k  $\beta$ -Naphtol werden mit 50 k denaturirtem Alkohol, 8 k Chlorzink in 2,5 k Wasser und 5 k Nitrit in 4 bis 5 k Wasser gelöst, in eine grosse etwa 150 l fassende 3 fach tubulirte aus Thon gefertigte Woulffsche Flasche gebracht und mittels von aussen zuströmenden Dampfes erhitzt (Fig. 13).

<sup>9)</sup> Stenhouse und Groves, Ann. 189, 155; Schultz, Chemie des Steinkohlentheers 1882, S. 841; Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 3. Aufl. 1894, Bd. II, H. 14, S. 880.

<sup>10)</sup> Berl. Ber. 18, 704.

Zu dem Zweck steht die Woulff'sche Flasche in einem als Wasserbad dienenden Bottich, in welchem die Erwärmung des Wassers ein seitlich eingeführtes Dampfrohr vollzieht. Die Temperatur wird mit Hilfe eines durch den mittleren Tubus eingeführten Thermometers gemessen, während einer der seitlichen Tuben mittels eines Vorstosses, mit einer als Rückflusskühler wirkenden Kühlschlange verbunden ist.

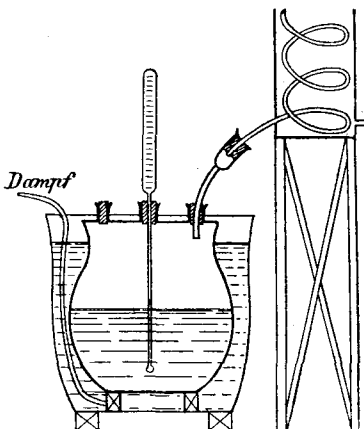


Fig. 13.

Nachdem der Apparat beschickt, auch der 3. Tubus verschlossen ist, wird langsam angewärmt. Schon bei einer Temperatur von 65 bis 70° beginnt die Reaction, erkenntlich an der beginnenden Spiritusdestillation, die sich ihrerseits durch einen im Vorstoss sichtbar zurückfliessenden Strahl zu erkennen gibt. Dieser Vorgang wird bei einer inneren Temperatur von 80 bis 85° am heftigsten, während aussen eine solche von 91° herrscht. Nach Verlauf  $\frac{1}{2}$  Stunde lässt die Reaction an Heftigkeit nach. Aber schon vorher lässt man das heisse Wasser mittels eines eingelegten Hebers ab und die Reaction sich vollenden.

Am nächsten Morgen verbindet man die Thonflasche mit einem weithalsigen Gefäss, welches seinerseits mit einem Vacuum in Verbindung steht. Auf diese Weise gelingt es die Thonflasche zu entleeren und das gebildete  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphtolzink durch Abfiltriren von Alkohol und den gebildeten Salzen durch Auswaschen zu befreien.

Dabei bedient man sich eines geschlossenen Filters, welches aus einem halben Petrolfass gefertigt, mit doppeltem Boden versehen ist, auf welchem das sackartig geformte Nesselfilter zu liegen kommt. Während ein unter dem doppelten Boden angebrachter Hahn die alkoholische Mutterlauge in einen darunter befindlichen Glasballon entlässt, verhindert ein das Filter verschliessender