

platzen beim Stehen, von den übrigen wurden einige regelmäßig entleert und untersucht. Alle Flaschen standen bis zum Ende des Versuchs unter ziemlich hohem Druck von Kohlensäure. Der Eisengehalt der Lösung betrug bei Anwendung gewöhnlichen Hamburger Leitungswassers im Liter:

nach einer Woche 0,781; 0,764; 0,825 g im Mittel 0,780 g Eisen,  
nach vier Wochen 0,840; 0,878; 0,917 g im Mittel 0,875 g Eisen,  
nach zehn Wochen 0,998; 1,077; 1,101 g im Mittel 1,058 g Eisen,

bei Anwendung von destilliertem Wasser:

nach einer Woche 0,733; 0,665 g im Mittel 0,699 g Eisen im Liter,  
nach vier Wochen 0,909 g; 0,846 g im Mittel 0,875 g Eisen.

Nach den Untersuchungen von Tillmans und Klarman<sup>1)</sup> löst sich Eisen in kohlensaurem Wasser bei Überschuß von Kohlensäure nach der Formel:  $\text{Fe} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2$ , so daß sich doppelt-kohlensaures Eisen bildet. In dem Gase, welches sich in den Flaschen über der Flüssigkeit befindet, mußte demnach Wasserstoff enthalten sein; derselbe wurde bei der Lösung von Eisen mittels Kohlensäure bisher nicht direkt beobachtet, weil die Lösung sehr langsam vor sich geht, und das Auffangen der Gase Schwierigkeiten bot. Auf 1 g gelöstes Eisen mußten sich nach der Gleichung 0,0357 g oder rund 396,6 ccm Wasserstoff entwickeln. Der Gasrest aus zwei Flaschen gemischt enthielt 39,5 Vol.-Proz. Wasserstoff neben 16,0 Vol.-Proz. Kohlensäure. Der Rest bestand hauptsächlich aus Stickstoff und wenig Sauerstoff. Die Bestimmung geschah nach Absorption der Kohlensäure durch Explosion in der Explosionspipette nach Luftzusatz, das Aufleuchten bei der Explosion war stets deutlich zu beobachten.

Die höchste erreichte Zahl für die Löslichkeit des Eisens in kohlensäurehaltigem Wasser war hiernach rund 1 g Eisen im Liter bei reichlichem Überschuß von Kohlensäure. Gefälltes Eisenhydroxydul löste sich weit langsamer auf als metallisches Eisen.

Die Veranlassung zu den Untersuchungen war, daß sich in einer großen Stadt zerfressene Gasmesser in großer Zahl vorfinden; das verwendete Gas war ein Gemisch von entbenzoliertem Kohlendioxid mit reichlich Wassergas. Die Untersuchung des Wassers aus Gasmessern ergab einen Eisengehalt, der als kohlensaures Eisenoxydul in Lösung war, gelöst in überschüssiger Kohlensäure. Der Gehalt des Gases an Kohlensäure war im Durchschnitt 3,7 Vol.-Proz. Das Wasser enthielt z. B. im Liter 0,126 g, 0,164 g und 0,138 g Eisen. Andere Proben waren verdünnter mit 0,036 und 0,047 g Eisen. Es war offenbar durch den Einfluß der Kohlensäure des Gases Eisen aus den Blechen der Gasmesser gelöst worden. Das Wasser reagierte neutral, enthielt aber freie Kohlensäure gelöst. Neben dem Ausrangieren und Ersetzen der undicht gewordenen Gasmesser erschien es ratsam, Maßregeln gegen die Auflösung des Eisens zu ergreifen. Es ist bekannt, daß Alkalien und kohlensaure Alkalien Eisen blank halten und das Anrosten oder Auflösen verhindern oder verzögern. Als billigstes Mittel erscheint ein geringer Sodazusatz zum Wasser der Gasmesser, der leicht hineinzubringen ist. Sodalösung sättigt sich beim Durchleiten von Kohlensäure oder Leuchtgas mit Kohlensäure und bildet doppelkohlensaures Natron. Es ist deshalb fraglich, ob Sodazusatz dauernd Schutz gegen Auslösung des Eisens bieten würde. Leitet man Kohlensäure durch Eisenspäne in dünner Sodalösung, so tritt bald Sättigung mit Kohlensäure und Lösung von Eisen ein. Dagegen löste sich beim Durchleiten von Leuchtgas kein Eisen auf, trotzdem Farbumschlag und somit Übersättigung stattgefunden hatte. Daß die Kohlensäure die lösende Substanz ist, ließ sich nachweisen; als Leuchtgas durch Eisen in Wasser geleitet wurde, trat Auflösung von Eisen ein, dagegen nicht, wenn die Kohlensäure durch Natronkalk entfernt war.

Der Versuch im Betrieb mit einem Zusatz von 2 g Soda zum Liter Wasser in den nassen Gasmessern ergab, daß nach 12 Monaten das Wasser eisenfrei geblieben war; das schon im Wasser vorher gelöste Eisen war ebenfalls durch die Soda ausgefällt, weiteres Eisen hatte sich nicht gelöst. Jedenfalls für längere Zeit bietet der Sodazusatz Schutz, doch muß darauf geachtet werden, daß beim Nachfüllen nicht unnötig verdünnt wird. [A. 5.]

## Beiträge zur Isonitrilreaktion.

Von M. WADEWITZ und B. RASSOW.

(Eingeg. 18./I. 1924.)

Gelegentlich einer Untersuchung über m-Aminophenol zeigte es sich, daß der Nachweis der primären Aminogruppe durch die bekannte Isonitrilreaktion bei dieser Substanz versagt. Daraufhin wurden auch das p- und das o-Aminophenol auf ihr Verhalten bei der Isonitrilreaktion untersucht und gefunden, daß die Reaktion bei diesen Substanzen gleichfalls ausbleibt.

<sup>1)</sup> Z. f. ang. Ch. 36, 103 [1923].

In der Literatur konnte hierüber nur eine Notiz gefunden werden: Hans Meyer schreibt in seinem Buch Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Berlin 1922: „Auch gewisse Aminophenole zeigen die Reaktion nicht, wie ja überhaupt zum Zustandekommen einer Geruchsreaktion Flüchtigkeit der Substanz Vorbedingung ist.“

Während Aminophenole nicht befähigt sind, Phenolate zu geben, bilden sich bei den Carbylaminderivaten dieser Verbindungen die Phenolate, die nicht flüchtig sind und infolgedessen nicht nach Isonitril riechen. Durch Mineralsäuren kann man die Oxyphenylcarbylamine, die den Isonitrilgeruch zeigen, nicht in Freiheit setzen, da sie die Spaltung in Amine und Ameisensäure bewirken. Auch Essigsäure und andere organische Säuren rufen nicht den typischen Geruch hervor.

Der Nachweis der primären Aminogruppe solcher Substanzen, die neben der Aminogruppe noch eine Gruppe enthalten, die befähigt ist, nicht flüchtige Salze zu bilden, z. B. Aminophenole, Aminocarbonsäuren, Aminosulfosäuren usw. gelingt am besten, wenn man nach Beendigung der Reaktion, die man an der Ausscheidung von Kaliumchlorid erkennt, eine Probe mit einem Glasstab entnimmt und sie in den durch die Nase ausgeatmeten Luftstrom bringt. Gleich nach der Entnahme riecht man den Isonitrilgeruch noch nicht, nachdem aber einige Atemzüge über die Substanz gestrichen sind, kommt der Isonitrilgeruch deutlich zum Vorschein. Die ausgeatmete Kohlensäure bindet das Alkali und setzt das flüchtige Carbylaminderivat in Freiheit. Die Reaktion wurde an folgenden Substanzen, bei denen gemeinhin die Isonitrilreaktion ausbleibt, ausprobiert:

	direkt	am Glasstab
1. Aminoessigsäure	—*)	+++**)
2. Alanin	—	++
3. o-Aminophenol	—	+++
4. p-Aminophenol	—	+++
5. m-Aminophenol	—	+++
6. 1-Amino-4-Oxybenzol-3-sulfosäure	—	++
7. p-Aminobenzoesäure	—	+++
8. Anthranilsäure	—	+++
9. 1-Amino-3-methylbenzol-6-carbonsäure	—	+++
10. 1-Amino-3-chlorbenzol-6-carbonsäure	—	++
11. 1-Amino-3-4-dichlorbenzol-6-carbonsäure	—	+
12. Sulfanilsäure	—	++
13. Metanilsäure	—	++
14. Anilin-2-4-disulfosäure	—	+
15. o-Nitranilin	(+)	+
16. m-Nitranilin	(+)	++
17. p-Nitranilin	(+)	++
18. α-Naphthylamin-4-sulfosäure	—	++
19. α-Naphthylamin-3-sulfosäure	—	++
20. α-Naphthylamin-6-sulfosäure	—	++
21. β-Naphthylamin-4-sulfosäure	—	++
22. β-Naphthylamin-6-sulfosäure	—	+++
23. β-Naphthylamin-7-sulfosäure	—	+++
24. 1-3-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure	—	+++
25. 8-Oxy-α-naphthylamin-4-sulfosäure	—	++
26. 6-Oxy-β-naphthylamin-7-sulfosäure	—	++
27. 8-Oxy-β-naphthylamin-6-sulfosäure	—	+++
28. α-Naphthylamin-4-7-disulfosäure	—	++
29. 1-5-Diaminonaphthalin-3-7-disulfosäure	—	++
30. 8-Oxy-α-naphthylamin-3-6-disulfosäure	—	++
31. 8-Oxy-α-naphthylamin-4-6-disulfosäure	—	++
32. 8-Oxy-α-naphthylamin-2-4-disulfosäure	—	++

\*) — bedeutet: der Geruch bleibt aus.

\*\*) + bedeutet: der Geruch tritt ein. Die Anzahl der Kreuze bedeutet die Stärke des Geruches. [A. 8.]

## Über die Zuckerbestimmung in Süßweinen und speziell in den Madeiraweinen.

Von Dr. OTTO KLEIN, Flix (Prov. de Tarragona).

(Eingeg. 27./I. 1924.)

Diese Arbeit wurde nach Beginn des Weltkrieges in portugiesischer Sprache veröffentlicht. Eine Veröffentlichung in Deutschland war damals wegen der Beschränkungen, die der Krieg uns auferlegte, nicht möglich. Nachdem nun die kaufmännischen und diplomatischen Beziehungen wieder angeknüpft sind, werden die Resultate dieser Arbeit auch in Deutschland von Interesse sein.

In Portugal ist die Verwendung von Rohrzucker in der Weinbereitung gesetzlich verboten, so in dem Artikel 42 des Gesetzes von 1908 und in dem Artikel 55 des Gesetzes vom 1. Oktober desselben Jahres.

Auch in den besonderen Vorschriften für den Handel mit Madeira- und Portwein ist nur die Anwendung von Zucker erlaubt, der den Trauben entstammt.

Gleiche Bestimmungen enthält der Handelsvertrag, der zwischen Portugal und Deutschland am 30. November 1908 abgeschlossen wurde.

Aber, da es bis dahin Gebrauch war, sowohl in Porto, wie in Madeira, die Weine geringerer Marken mit Zuckerlösungen zu süßen, so ließ man eine Ausnahme zu für die Weine von Ernten vor 1908.

In Übereinstimmung mit den Verordnungen des Handelsvertrages mußten alle Weine, die von Portugal nach Deutschland ausgeführt wurden, auf Rohrzuckerhalt geprüft werden. Oft ergab nun die Analyse mit Fehlingscher Lösung kleine Rohrzuckermengen — 0,1–0,3 % — und es lag in der Hand des Analytikers, die Anwesenheit von Rohrzucker anzunehmen oder nicht, je nachdem er von der Genauigkeit der Fehlingschen Bestimmung überzeugt war. Es ergaben sich sehr bald Schwierigkeiten, indem Weine, die in Portugal als rohrzuckerfrei erklärt worden waren, in deutschen Häfen als rohrzuckerhaltig angehalten wurden. Selbst in den verschiedenen deutschen Häfen kam man zu verschiedener Auslegung.

Es soll hier nur ein Fall angeführt werden, der eine alte und wohlbekannte Firma in Madeira betraf. Dieser wurde in Bremen eine Partie Wein angehalten, der 0,12 % Rohrzucker enthalten sollte.

Eine Nachprüfung in dem vom Verfasser geleiteten Staatslaboratorium in Funchal nach dem Fehling'schen Verfahren ergab 0,15 % Rohrzucker. Dagegen zeigte der Polarisationsapparat keinen Drehungsunterschied vor und nach der Inversion.

Die exportierende Firma konnte aus ihren Lagerbüchern nachweisen, daß der Wein mit konzentriertem Most (arrôbe) gesüßt worden war.

Ähnliche Fälle wiederholten sich mit ziemlicher Häufigkeit, und in fast allen Fällen handelte es sich um Weine, die mit konzentriertem Most gesüßt waren. Infolge dieser Vorkommnisse wurde das Vorhandensein von Rohrzucker nur dann als nachgewiesen betrachtet, wenn der Polarisationsapparat eine unzweifelhafte Differenz in der Drehung vor und nach der Inversion ergab.

Zu dieser Zeit veröffentlichte Rothenfußer seine Methode zur Bestimmung kleiner Rohrzuckermengen in süßen Getränken. Diese Methode gründete sich auf die Vernichtung des Invertzuckers durch Casein in Gegenwart von alkalischem Bleiacetat.

In der Praxis zeigte es sich aber bald, daß es sehr schwer war, auf diese Weise ein glykosefreies Filtrat zu erhalten, und Rothenfußer veröffentlichte kurze Zeit darauf eine Modifikation seiner Vorschrift, nach welcher die Glykose durch Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd zerstört werden sollte. Diese Methode ergab sicherere Resultate.

## II.

Bevor wir uns mit den analytischen Untersuchungen befassen, ist es nötig, mit einigen Worten auf die Art und Weise einzugehen, wie man die Weine süßt, und auf die Produkte, die man zu diesem Zwecke verwendet.

Die feinsten Marken der Süßweine werden mit Hilfe von mit Spirit stillgemachten Mosten hergestellt. Diese Moste, welche in Madeira als vinho abafado bezeichnet werden, werden aus den besten, schon abgewelkten weißen Trauben gepreßt. In Madeira gilt neben der Bezeichnung vinho abafado auch vinho surdo. In Porto nennt man dasselbe Produkt geropiga.

In Madeira wendet man neben den mit Spirit stillgemachten Mosten auch konzentrierte an. Die Konzentration wird in Kupferkesseln auf freiem Feuer vorgenommen, und es gilt für sie die Bezeichnung arrôbe.

Die Herstellung des vinho abafado ist sehr einfach. Ausgewählte zuckerreiche Trauben werden ausgetreten oder ausgepreßt, der Most von den Tretern gesondert und dann mit Spirit von 78–79 % (30° Cartier) versetzt, bis eine Mistella von 17–18 % Alkohol entsteht.

In Porto und dem Dourogebiet verfährt man zur Herstellung der geropiga ganz ähnlich. Auch hier sucht man möglichst zuckerreiche Trauben aus, um ein Produkt von höchstem Zuckergehalt zu erhalten. Je nach der Stärke der Färbung unterscheidet man geropiga branca, geropiga loura und geropiga tinta. Die erstere fabriziert man aus weißen Trauben, die zweite aus roten Trauben, deren Most man angären läßt, um den größten Teil des Farbstoffs auszuziehen. Es ergibt sich ein Produkt von der Farbe des Bordeauxweins. Die geropiga tinta wurde aus roten Trauben hergestellt, deren Most mit Fliederbeeren (*sambucus niger*) aufgefärbt wurde. Letzteres Erzeugnis ist im Handel nicht mehr erhältlich, nachdem die Anwendung der Fliederbeeren gesetzlich verboten ist.

Der größte Teil derinhos abafados wird im Lande verbraucht,

ein anderer Teil wird in das Ausland ausgeführt, besonders die, welche aus aromatischen Trauben hergestellt sind, wie die Muskatelweine.

Die nachstehenden Analysen geben die Zusammensetzung eines typischen vinho surdo von Madeira:

Spezifisches Gewicht bei 15°	1,0739
Alkohol { Volumenprozent	9,83 ccm
{ Gewichtsprozent	7,80 g
Extrakt	20,83 %
Asche	0,36 %
Gesamtsäure als Weinsäure	0,92 %
Flüchtige Säure als Essigsäure	0,03 %
Fixe Säuren als Weinsäure	0,88 %
Glykose	17,82 %
Glycerin	0,14 %
Phosphorsäure	0,08 %
Rothenfußersches Reagens	negativ

Der eingedickte Most (arrôbe) wird in eisernen Kesseln auf freiem Feuer eingedampft. Unter diesen Bedingungen wird ein Teil des Zuckers carameliert, was einerseits einen ziemlich bedeutenden Verlust bedeutet, und andererseits wird dem Wein in dem Caramel ein Farbstoff zugesetzt, der nicht immer erwünscht ist.

Die Konzentration im Vakuum würde diese Nachteile vermeiden. Leider stellte sich die Ausführung als zu teuer heraus, so daß die einzige Fabrik im Lande, die nach diesem System arbeitete, nicht bestehen konnte und die Fabrikation einstellen mußte.

Ein im Vakuum eingedickter Most des Handels, der aus weißen Trauben des Dourogebiets hergestellt war, hatte nachstehende Zusammensetzung:

Spezifisches Gewicht bei 15°	1,325
Extrakt	84,0 %
Glykose	70,05 %
Rothenfußersches Reagens	negativ

Dieser Most löste sich in Wasser klar auf. Im Gegensatz zu den arrôbes gab er keine Reaktion mit dem Rothenfußerschen Reagens, ein Umstand, der von großer Bedeutung ist.

Bis zum Jahre 1908 wurden die billigeren der Süßweine mit Rohrzuckerlösungen gesüßt, welche in Madeira als calda de assucar und in Porto als licorejo bezeichnet werden. Diese Zuckerlösungen bereitet man, indem man Rohrzucker in Wasser löst und die Lösung auf freiem Feuer bis zum Fadenziehen eindampft. Dieses Produkt wird dann mit Wein und Weinsprit in geeigneter Weise vermischt.

Die nachstehenden Resultate beziehen sich auf zwei Muster calda de assucar von Madeira:

	I.	II.
Spezifisches Gewicht bei 15°	1,1534	1,2111
Alkohol { Volumenprozent	16,4 ccm	13,01 ccm
{ Gewichtsprozent	12,73 g	12,1 g
Extrakt	45,49 %	49,42 %
Invertzucker	22,30 %	35,38 %
Rohrzucker	21,13 %	7,8 %
Rothenfußersches Reagens	positiv	positiv

Aus diesen Resultaten ersieht man, daß ein Teil des Rohrzuckers durch die fabrikatorischen Prozesse invertiert wird. Damit diese Inversion eine vollständige wird, setzen einige weniger gewissenhafte Exporteure der Zuckerlösung vor dem Kochen kleine Quantitäten Weinsäure zu, so daß ein Nachweis von Rohrzucker in mit solcher calda de assucar behandelten Weinen sehr schwierig, wenn nicht unmöglich wird.

## III.

Wie bereits oben gesagt, verbietet die heutige portugiesische Gesetzgebung den Zusatz von Rohrzucker zum Wein und läßt nur eine Ausnahme zu für Weine, von denen erklärt wird, daß sie von Ernten vor 1908 stammen und vor diesem Zeitpunkt gezuckert sind.

Es kam daher und kommt noch vor, daß, wenn in einem Weinmuster im Laboratorium Rohrzucker gefunden wird, der Exporteur erklärt, der Wein sei vor 1908 gezuckert.

Da sich solche Fälle häuften, stieg die Frage auf, wie lange sich der Rohrzucker im Wein halten könne, ehe er vollständig invertiert ist. Über diese Frage von großer Bedeutung für die Laboratoriumspraxis fand Verfasser nur eine Bemerkung in dem weinanalytischen Werk von Windisch, welcher behauptet, daß der Rohrzucker im Wein in zwei Monaten invertiert sei.

Da sich in der Literatur keine andere Angabe oder nähere Einzelheiten fanden, war es nötig, direkte Versuche anzustellen, um eine sichere Grundlage für die Beurteilung obiger Vorkommen zu gewinnen.

In Madeira wird in großem Maßstabe die amerikanische Rebe Jacques angebaut, und zwar hauptsächlich auf der Nordseite der Insel.

Es dürfte ein Fünftel, wenn nicht ein Viertel der gesamten Weinproduktion von Madeira von dieser Rebsorte stammen. Dieses Überwiegen von Jacques über die andern Rebsorten und hauptsächlich über die altberühmten Sorten von Madeira erklärt sich dadurch, daß die Reben von Jacques

1. sehr große Ernten ergeben.
2. die Trauben sehr reich an Zucker und
3. fast frei von dem Fuchsgeschmack der amerikanischen Sorten sind,
4. die Moste sich wohl zur Herstellung von Süßweinen billigeren Preises eignen.

Der Jacques-Wein, den wir zu unsern Versuchen verwendeten, entstammte den Weingärten von Pôrto Moniz und war 1909 geerntet worden.

Seine Analyse ergab das nachstehende Resultat:

Spezifisches Gewicht bei 15°	0,863
Alkohol { Volumenprozent	20,06 ccm
Gewichtsprozent	16,3 g
Extrakt	2,89 %
Asche	0,34 %
Gesamtsäure als Weinsäure	0,65 %
Flüchtige Säure { als Weinsäure	0,09 %
als Essigsäure	0,07 %
Fixe Säure als Weinsäure	0,56 %
Glykose	0,08 %
Glycerin	0,49 %

Einer bestimmten Quantität dieses Weines wurden 5 % Rohrzucker in Gestalt einer in üblicher Weise hergestellten calda de assucar hinzugefügt. Das so zubereitete Muster wurde dann jeden Monat bis zum Verschwinden des Rohrzuckers analysiert. Die Untersuchungen ergaben die folgenden Resultate:

15. Mai 1911	3,61 % Rohrzucker
15. Juni 1911	3,02 % „
15. Juli 1911	2,62 % „
15. August 1911	0,98 % „
15. September 1911	0,45 % „
15. Oktober 1911	0,00 % „

Die Inversion des Rohrzuckers war nach fünf Monaten eine vollständige, wobei zu bemerken ist, daß sich bereits 1,5 % bei Bereitung der Zuckerbrühe umgewandelt hatten, während 3,5 % sich im Wein während des Zeitraums von fünf Monaten invertierten.

Derselbe Versuch wurde im nächsten Jahre wiederholt, doch diesmal mit 5 und 10 % Rohrzucker.

1912	5% Rohrzucker %	10% Rohrzucker %
10. April	3,54	8,41
10. Mai	1,15	3,46
20. Mai	0,83	3,07
18. Juni	0,54	1,58
19. Juli	0,31	0,78
25. Juli	—	0,49
8. August	—	—

Die Resultate der zweiten Versuchsreihe bestätigen die der ersten vollkommen. 8,5 % Rohrzucker wandeln sich in sechs Monaten im Wein zu Glykose um. Wenn daher heute ein Weinhändler, in dessen Wein Rohrzucker nachgewiesen wird, erklärt, daß dieser Wein vor 1908 gezuckert sei, so ist diese Erklärung falsch, und der Wein muß als gefälscht eingezogen werden auf Grund der bestehenden Gesetzgebung.

Es bleibt dann noch ein Produkt zu erwähnen, nämlich das Caramel. Es wird zwar nicht allen Weinen zugesetzt, sondern nur solchen Süßweinen, die nicht genügend Farbstoff besitzen, oder um die Farbe eines bestimmten Typus zu erreichen.

Das Caramel kann noch kleine Mengen Rohrzucker enthalten oder Substanzen, welche nach dem Kochen mit Säuren Fehlingsche Lösung reduzieren oder mit dem Rothenfußerschen Reagens die Blaufärbung geben.

Die Analyse eines Caramels ergab folgendes Resultat:

Spezifisches Gewicht bei 15°	1,159
Alkohol { Volumenprozent	16,2 ccm
Gewichtsprozent	12,8 g
Extrakt	36,08 %
Asche	0,17 %
Glykose	13,10 %
Rohrzucker	1,82 %
Rothenfußersches Reagens	positiv

#### IV.

Aus den vorstehenden Angaben kann man schließen, daß sowohl in dem Moste, als auch in andern zuckerhaltigen Flüssigkeiten Substanzen vorhanden sind, die beim Erhitzen Hydratwasser verlieren und beim Kochen mit Säuren hydrolysiert werden, so daß sie Fehlingsche Lösung reduzieren und mit dem Rothenfußerschen Reagens Blaufärbung geben, ganz als ob Rohrzucker zugegen wäre.

Außerdem war noch die Möglichkeit gegeben, daß nur die Moste gewisser Rebsorten und aus verschiedenen Lokalitäten Substanzen enthielten, welche die Gegenwart von Rohrzucker vortäuschten. Da wir über eine stattliche Anzahl Mostmuster verfügten, die aus allen weinbauenden Gegenden Portugals stammten, so konnten wir dieser Frage nähere treten.

Die Moste waren in Flaschen im Wasserbade sterilisiert. Leider hatte man die Flaschen nicht liegend aufbewahrt, so daß der Inhalt einer Anzahl Flaschen nach Austrocknen der Korken in Gärung übergegangen war. Immerhin fanden sich noch 135 Muster in gutem Zustande, welche wir der Analyse unterwarfen. Hier haben nur die Ergebnisse Wichtigkeit, die mit dem Rothenfußerschen Reagens erzielt wurden.

Von den 135 Mustern gaben 82 deutliche Reaktion. Als deutlich wurde die Reaktion nur dann angesehen, wenn sie ein ausgesprochenes dunkles Blau ergab. Schwache Färbungen oder helles Blau wurden als negative Reaktion angesehen.

Es hätten also 60 % der Moste als mit Rohrzucker versetzt angesehen werden müssen.

In der größten Zahl der Muster, die eine deutliche Reaktion nach Rothenfußer zeigte, wurde vor und nach der Inversion eine Zuckerbestimmung nach Fehling ausgeführt, die in allen Fällen die Gegenwart von Rohrzucker ergab, obgleich solcher unzweifelhaft nicht vorhanden war.

Es war uns nicht möglich, eine Beziehung zwischen den erlangten Resultaten und den Traubensorten oder ihrer Herkunft zu finden. Dieselben Traubensorten oder die Trauben einer Lokalität gaben sowohl positive als negative Reaktion.

Leider war nicht mehr festzustellen, ob die Moste alle gleich hoch und gleich lange erhitzt worden waren, was von Wichtigkeit gewesen wäre, um zu entscheiden, ob die Moste gleiche oder verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen die Wirkungen der Erhitzung hatten.

Auf jeden Fall kann man als sicher ansehen, daß das Erhitzen der Moste Einfluß haben kann auf das Resultat der Zuckerbestimmung nach Fehling und ebenso auf die Reaktion nach Rothenfußer.

Da wir mit pasteurisierten Mosten nicht hatten feststellen können, ob gewisse Traubensorten oder die Trauben bestimmter Herkunft auch bei voller Reife noch Rohrzucker enthalten, so daß die Zuckerbestimmung nach Fehling oder das Rothenfußersche Reagens positive Ergebnisse zeigen, so beschlossen wir, Versuche mit frischem Material anzustellen, d. h. mit Trauben, die wir selbst vom Stock gelesen hatten.

Alle Samen mit Ausnahme der der Cruciferen enthalten nach E. Schulze Rohrzucker selbstverständlich in sehr verschiedenen großen Quantitäten. Auch alle Früchte enthalten ihn. Die Beeren der verschiedensten Art enthalten ihn bis zum Beginn der Reife, wo das Invertin auftritt, das ihn in Glykose umwandelt.

Nach den Untersuchungen von Omeis<sup>1)</sup> stellen sich diese Verhältnisse in nachstehender Weise bei den Beeren von Vaccinium dar:

Tag der Analyse	Vegetativer Zustand der Beeren	Feuchtigkeit %	Trocken- substanz %	Gesamt- säure %	Gly- kose %	Rohr- zucker %
9. Juni	Grün	82,55	17,45	0,65	0,02	0,17
15. Juni	Beginn der Färbung	76,87	23,13	1,62	0,42	0,74
25. Juni	Rot	—	—	1,82	1,90	—
7. Juli	Übergang nach Blau	79,47	20,53	1,58	1,90	—
12. Juli	Blau	83,50	16,50	1,07	5,06	—

In bezug auf den Weinstock weiß man, daß er in allen seinen Teilen beide Zuckerarten besitzt.

Nach den Arbeiten von Roos und Thomas<sup>2)</sup> enthält die Weinrebe in den ersten 10—12 Wochen ihrer Vegetationsperiode Rohr-

1) Omeis-Just, Bot. Jahresbericht.

2) Comptes-Rendus, tome 104, 593.

[illegible]

In dieser Flüssigkeit wurde dann vor und nach der Inversion mit Salzsäure der Zuckergehalt nach Fehling bestimmt. In allen Fällen ergab sich ein scheinbarer Rohrzuckergehalt, der bis zu 0,64 % anstieg. Es ist also im gekochten Most eine Substanz vorhanden, die nach der Hydrolyse mit Säuren, Fehlingsche Lösung reduziert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Substanz sich von der Glykose ableitet, denn diese nimmt nach dem Kochen in allen untersuchten Fällen ab, und erst nach der Hydrolyse ergibt sich die Verbindung, welche mit dem Rothenfußerschen Reagens die Reaktion des Rohrzuckers zeigt. Ob sie mit diesem identisch ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Doch muß bemerkt werden, daß in allen diesen Fällen der Polarisationsapparat keine Drehung feststellen konnte, so daß die Gegenwart von Rohrzucker ausgeschlossen sein dürfte. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um Glykosan. Wird die Glykose über ihren Schmelzpunkt, 174°, erhitzt, so verliert sie das Kristallwasser und verwandelt sich in eine farblose, kaum mehr süß schmeckende Substanz, die aber durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Glykose zurückgeführt wird. Bei dem Kochen des Mostes über freiem Feuer ist eine lokale Überhitzung auf 174° nicht ausgeschlossen, so daß sich Glykosan sehr wohl bilden kann, welches dann nach der Inversion und Zurückverwandlung in Glykose als Rohrzucker gedeutet wird.

Diese Versuche beweisen, welche Vorsicht bei der Auslegung von Analysenresultaten nötig ist, die mit Hilfe der Fehlingschen Methode erhalten worden sind, bei:

a) Weinen, die gesüßt sind mit Mosten, welche auf freiem Feuer konzentriert wurden,

b) Weinen, welche mit Caramel gefärbt sind. Auch ist in solchen Fällen eine positive Reaktion mit dem Rothenfußerschen Reagens kein Beweis für die Gegenwart von Rohrzucker.

Die Gegenwart von Rohrzucker darf allein als sicher angesehen werden, wenn der Wein nach der Behandlung mit Säure, im Polarisationsapparat einen Drehungsunterschied ergibt.

In zweifelhaften Fällen sollte in nachstehender Weise verfahren werden:

Man verdampft 50 ccm neutralisierten Weines mit 2,5 g gereinigter Kohlenkohle bis zur Sirupkonsistenz.

Ar 50 ccm Wein werden mit 2,5 ccm Salzsäure während 1/2 St. im Wasserbade erwärmt, neutralisiert, mit 2,5 g gereinigter Kohlenkohle versetzt und zur Sirupdicke eingedampft.

In diesen Fällen wird mit destilliertem Wasser zum ursprünglichen Aufgefüllt. Dann filtriert man und unterwirft die Polarisation in Röhren von 200 mm. Das Rohr mit dem ersten Musters wird auf Lichtgleichheit im Polarisationsapparat gestellt, und dann das Rohr des zweiten Musters an Stelle gelegt, um zu beobachten, ob die Lichtgleichheit erhalten bleibt. Beobachtet man eine Lichtungleichheit, so macht man Probe, indem man das Rohr des zweiten Musters auf Lichtgleichheit einstellt und dann das Rohr des ersten Musters einlegt. Bestätigt sich jetzt die Differenz in der Drehung, so ist die Gegenwart von Rohrzucker als erwiesen zu erachten. [A. 18.]

## Ein neuer Nachweis für Salpetersäure und Nitrate.

Von HANS WOLF und ERICH HEYMANN.

Chemisches Institut und Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingeg. 12./12. 1923.)

Unter den bekannten Nachweisen für Salpetersäure oder  $\text{NO}_3^-$ -Ionen sind die Diphenylaminreaktion und der Ferrosulfatnachweis die gebräuchlichsten. Die Probe mit Diphenylamin ist allerdings häufig für gewöhnliche analytische Zwecke nicht brauchbar, da die Empfindlichkeit sehr groß, und die Reaktion nicht spezifisch für Salpetersäure ist, sondern auch bei Anwesenheit anderer Oxydationsmittel (z. B. Salpetrige Säure, Chlorsäure, Selensäure, Wasserstoff-superoxyd, Persalze und Ferrisalze) auftritt. Die Reaktion mit Ferrosulfat entspricht ihrer Empfindlichkeit nach den Bedürfnissen des gewöhnlichen analytischen Arbeitens, sie wird aber bei Anwesenheit von Nitriten, Bromiden, Jodiden und komplexen Cyaniden leicht verdeckt.

Ein neues Reagens auf  $\text{NO}_3^-$ -Ionen ist von uns in dem 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin gefunden worden. Vermischt man in einem Reagensglas 1 ccm einer 1–2%igen wässrigen Lösung der Base oder eines ihrer Salze mit 1 ccm  $\text{NO}_3^-$ -haltiger Flüssigkeit und unterschichtet das Gemisch mit 3 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure, so tritt nach

1/2–1 Minute an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein himbeerroter Ring auf. Bewirkt man durch ganz schwaches Schütteln, daß beide Flüssigkeiten sich etwas mischen, so wird die Färbung noch intensiver. Bei niedrigerer Temperatur (15°) erscheint der Ring erst nach etwa zwei Minuten; es ist aber nicht nötig, das Reaktionsgemisch über der Flamme zu erwärmen, da durch Zugabe der Schwefelsäure die Temperatur von selbst auf 40–50° erhöht wird. Steigt die Temperatur über 100°, so wird die rote Farbe in ziemlich kurzer Zeit zerstört. Konzentrierte Salpetersäure zeigt die Farbe beim Erwärmen schon mit der Reagenslösung allein, bei verdünnter Säure erscheint sie erst nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde die Empfindlichkeit der Reaktion bestimmt, indem sie mit verschiedenen konzentrierten Lösungen von Kaliumnitrat ausgeführt wurde.

Konzentration der Lösung an $\text{NO}_3^-$ im ccm	beobachtete Farbe des Ringes
1 Millimol. = 62 mg	kräftig rot
1/2 " = 31 "	"
1/4 " = 15,5 "	"
1/8 " = 7,7 "	rot
1/16 " = 3,8 "	"
1/32 " = 1,9 "	rosa
1/64 " = 0,95 "	"
1/128 " = 0,48 "	schwach rosa
1/256 " = 0,24 "	farblos

Mit der letzten Lösung (0,24 mg  $\text{NO}_3^-$  im Kubikzentimeter enthaltend) wurde die Ferrosulfatprobe vorgenommen; es zeigte sich ein schwacher, aber deutlich sichtbarer brauner Ring. F. L. Hahn<sup>1)</sup> gibt die Brauchbarkeitsgrenze der Ferrosulfatreaktion bei 0,03 mg  $\text{NO}_3^-$  in 1 ccm an, während sie bei unserer Reaktion bei 0,4 mg in 1 ccm liegt.

Vorliegender Nachweis auf  $\text{NO}_3^-$ -Ionen ist also weniger empfindlich als der Ferrosulfatnachweis, ein Nachteil, dem, wie im folgenden gezeigt wird, der Vorteil gegenübersteht, daß unsere Reaktion mit geeigneten Modifikationen bei Anwesenheit aller möglichen anderen anorganischen Anionen brauchbar ist. — Es wurde festgestellt, daß der rote Ring noch auftritt, wenn die Reagenslösung nur 0,02 %ig ist; jedoch empfiehlt es sich, zumal, wenn es sich um den Nachweis nicht sehr großer Mengen handelt, eine mindestens 1 %ige Lösung der Base zu verwenden.

Außerdem wurde der Einfluß anderer Anionen auf das 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin und dessen Reaktion mit Salpetersäure beobachtet. Es konnte festgestellt werden, daß Chloride, Hypochlorite, Chlorate, Perchlorate, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Thiosulfate, Carbonate, Borate, Phosphate, Fluoride, einfache und komplexe Cyanide, Cyanate, Rhodanate, Acetate, Oxalate und Tartrate ebenso wie arsenige Säure und Arsensäure mit der Pyrimidinbase keine Farbreaktion geben und den Nachweis der Salpetersäure nicht stören; bei Anwesenheit von Sulfiten und Thiosulfaten soll die Temperatur 20–30° nicht überschreiten, da freie schweflige Säure schon bei Temperaturen von 50–60° die rote Farbe in ziemlich kurzer Zeit zerstört. Sind größere Mengen Chlorat in Lösung, so kann das Reagens durch Oxydation zerstört werden; doch kann man dem leicht abhelfen, indem man vor dem Ausführen der Probe dem Reaktionsgemisch einige Tropfen schweflige Säure zufügt, wodurch das Chlorat zu Chlorid reduziert wird. Sind Bromide oder Jodide in größeren Mengen in der zu analysierenden Substanz, so kann durch die konzentrierte Schwefelsäure freies Brom oder Jod gebildet und die rote Farbe überdeckt werden. Man braucht aber auch hier die störenden Ionen nicht vor der Analyse zu entfernen, sondern man führt, wie oben beschrieben, die Analyse aus und gibt alsdann in der Kälte einige Tropfen schweflige Säure zu. Die schweflige Säure diffundiert langsam herunter und reduziert das Brom oder Jod zu den entsprechenden Wasserstoffsäuren, wonach bei Anwesenheit von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen die rote Farbe sichtbar wird. Man kann auch das Brom oder Jod mit  $\text{CHCl}_3$  durch Einwirkung von  $\text{NO}_3^-$ -Ion auf 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin stehende rote Körper ist in Chloroform nicht löslich. Weg weniger ratsam; durch das Umschütteln verteilt sich die Farbe auf das ganze Reaktionsgemisch, und die Empfindlichkeit der Probe wird geringer.

Nitrite geben mit 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin in schwach schwefelsaurer Lösung eine erdbeerrote Fällung von 2,4-Diamino-5-nitroso-6-oxypyrimidin<sup>2)</sup>. F. L. Hahn (l. c.) hat die Bildung dieses Körpers benutzt, um  $\text{NO}_3^-$ -Ionen zu trennen. Es lag daher die Vermutung nahe, daß der angeführte Nitratnachweis auf der Reduktion geringerer Mengen Nitrat zu Nitrit beruhe. Es zeigte sich jedoch, daß das durch Einwirkung von Nitrit entstehende 2,4-Diamino-5-nitroso-6-oxypyrimidin sich in konzentrierter Schwefelsäure völlig

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. 50, 705 [1917].

<sup>2)</sup> Traube, Ber. d. chem. Ges. 33, 1371 [1900].