

platzten 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 Klaramann¹⁾ löst sich Eisen in kohlensaurem Wasser bei Überschuß von Kohlensäure nach der Formel: $Fe + 2CO_2 + 2H_2O = FeH_2(CO_3)_2 + H_2$, 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 gelöst 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 kohlensaurehaltigem Wasser war hiernach rund 1 g Eisen im Liter bei reichlichem Überschuß von Kohlensäure. Gefälltes Eisenhydroxyd 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 vorkanden; das verwendete Gas war ein Gemisch von entbenzoliertem Kohlengas mit reichlich Wassergas. Die Untersuchung des Wassers aus Gasmessern ergab einen Eisengehalt, der als kohlensaures Eisenoxyd 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 Soda zuzugestalten 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 Soda zuzugestalten 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 Farbenumschlag 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 Soda zuzugestalten 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. 18/1. 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.

¹⁾ 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 Carbylaminlderivaten 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 Carbylaminlderivat 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-Aminobenzoësäure	—	+++
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. 27/1. 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.