

Die 11% addiertes Brom entsprechen einer Jodzahl von rund 18, während bei der direkten Jodzahlabestimmung ein dreimal höherer Wert gefunden wurde. Somit waren bei dieser Analyse zwei Drittel des Halogens entweder für eine direkte Substitution verbraucht worden, oder es war der — bei der Ausarbeitung der Methode nicht vorhergesehene, erst bei den Harzsäuren von Grün und Janke (a. a. O.) beobachtete — Fall eingetreten, daß addiertes Brom mit dem Wasserstoff benachbarter Methylen- oder Methingruppen unter Rückbildung von Doppelbindungen austrat, also eine sekundäre Reaktion erfolgte, die man als indirekte Substitution bezeichnen könnte. Zur weiteren Aufklärung prüften wir, ob auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Teeröls substituiert werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil desselben mit Schwefelsäure und mit schwachem Oleum behandelt, wodurch die Olefine und ein Teil der Naphthylene entfernt werden, mit einem anderen Teile führten wir die Formolitreaktion aus und trennten so die Naphthylene und Olefine ab.

500 g Teeröl wurden auf 100° erhitzt und mit der nach der Jodzahl berechneten Menge von 120 g konzentrierter Schwefelsäure unter heftigem Rühren mit Luft allmählich vermischt, eine Viertelstunde weiter gerührt, hierauf der Teer absitzen gelassen und das Öl erst mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser gewaschen. Das in einer Ausbeute von 278 g erhaltene Produkt zeigte noch die Jodzahl = 27,90, die Bestimmung der Bromzahl ergab aber:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 0,0\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 35,62\% \end{aligned}$$

Der Jodzahl würden 17,57% addiertes Brom entsprechen, sie ist also ganz unzuverlässig. — Zur Kontrolle wurde die Abtrennung der Olefine auch weniger brutal, in der Kälte, dafür aber mit konzentrierter Säure versucht. Wir vermischten 50 ccm Teeröl mit 150 ccm einer Mischung von Oleum und Schwefelsäure mit 82% Gesamt-SO<sub>2</sub>-Gehalt bei 0°, schüttelten 10 Minuten lang, ließen 24 Stunden lang stehen, nahmen die Masse in Benzin auf, fällten die Säure durch tropfenweisen Zusatz von Wasser und verjagten das Benzin aus der neutral gewaschenen und getrockneten Lösung. Der Rückstand, 16 g Öl, ergab bei der Analyse:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 0,0\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 36,82\% \end{aligned}$$

Die Bromwerte der nach beiden Verfahren erhaltenen olefinfreien Kohlenwasserstoffe stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Bei der Ausführung der Formolitreaktion gaben 27,0 g Öl 62,2% Formolit und 52,9% (= 14,3 g) Öl; dieses enthielt noch ein wenig ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 2,48\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 30,22\% \end{aligned}$$

Mit dem restlichen Öl wurde deshalb die Formolitreaktion wiederholt, wobei 13,7 g Öl noch 12,26% Formolit und 94,9% (= 13,0 g) Öl gaben. Analyse:

$$\begin{aligned} \text{Jodzahl} &= 22,94, \\ \text{addiertes Brom} &= 0,0\%, \\ \text{substituierendes Brom} &= 29,07\%. \end{aligned}$$

Schließlich kombinierten wir auch noch die eine und die andere Trennungsmethode, indem wir das bereits mit Schwefelsäure bei 100° vorbehandelte Teeröl der Formolitreaktion unterwarfen. Dabei gaben 27,0 g Öl 42,63% Formolit und 67,40% (= 18,2 g) naphthylenfreies Öl; dieses zeigte:

$$\begin{aligned} \text{Jodzahl} &= 19,49, \\ \text{addiertes Brom} &= 0,0\%, \\ \text{substituierendes Brom} &= 29,15\%. \end{aligned}$$

Die Analysenwerte stimmen vorzüglich überein. Sie zeigen, daß das Teeröl gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, die mit Halogenlösungen unter Substitution reagieren und bei der Jodzahlabestimmung einen höheren Gehalt an Olefinen vortäuschen. Vergleicht man jedoch die Bromsubstitutionszahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe (= 29%) mit jener der Gesamtkohlenwasserstoffe (= rund 49%), so ergibt sich, daß in diesem Kohlenwasserstoffgemisch nicht nur gesättigte Verbindungen durch Halogen substituiert werden. Von den Kohlenwasserstoffen dieses Gemisches ist nämlich höchstens die Hälfte, vielleicht noch weniger, gesättigt, es sollte deshalb nicht mehr als höchstens 14—15% Brom zur Substitution verbrauchen. Tatsächlich verbraucht es aber fast 49% Brom, folglich mehr als zwei Drittel dieser Menge für die Substituierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht die Olefine, sondern die cyclischen Verbindungen, die Naphthylene. Das untersuchte Teeröl enthält ja auch nur wenig Olefine, dagegen beträchtliche Mengen Naphthyl-

lene. (Läßt man auch die Formolitzahl der Gesamtkohlenwasserstoffe — fast 70 — wegen des Olefingehaltes der Mischung außer Betracht, so ist doch die Formolitzahl der olefinfreien Anteile — 42,6% — immer noch hoch genug.) Übrigens zeigt auch schon der Vergleich der Bromsubstitutionszahlen der olefinfreien, aber noch naphthylenhaltigen Kohlenwasserstoffe (35,6 und 36,8) mit den Zahlen der sowohl von Olefinen als auch vollständig von Naphthylenen befreiten Anteile (29,07 und 29,15), daß auch die Naphthylene substituiert werden. Zur weiteren Aufklärung müßte auch das Verhalten der aromatischen Kohlenwasserstoffe gegen die Halogenlösungen unter den üblichen Reaktionsbedingungen geprüft werden. Ob die Substitution direkt erfolgt oder wie bei den Harzsäuren indirekt, d. h. durch Abspaltung primär an Doppelbindungen angelagerter Bromatome mit Kernwasserstoffen (vgl. oben), läßt sich freilich nicht sagen. Die Anlagerung von Brom an die Naphthylene (wenigstens an die im untersuchten Teeröl enthaltenen Naphthylene) verläuft jedenfalls nur sehr langsam; im Verhältnis zu dem aus der Formolitzahl geschätzten Naphthylengehalt der Teerkohlenwasserstoffe ist nicht nur die Menge des addierten Broms viel zu gering, sondern auch der Gesamtbromverbrauch — wenn man nämlich annimmt, daß alles Brom zunächst angelagert und dann erst durch eine sekundäre Reaktion als Bromwasserstoff abgespalten, die Additionsreaktion also verdeckt wird. Dasselbe gilt für die Jodzahl. Diese Schlußfolgerung steht mit den Beobachtungen von Röderer im besten Einklang. Es erscheint danach begreiflich, daß die Teeröle erst nach vielstündiger Einwirkung großer Überschüsse an Halogenlösungen einigermaßen konstante Maximalwerte zeigen. Selbstverständlich darf aber aus den maximalen Jodzahlen nicht auf den Gehalt der Teeröle an ungesättigten Kohlenwasserstoffen geschlossen werden, weil schon bei kürzerer Einwirkung geringerer Halogenmengen in erheblichem Maße Substitution eintritt. — Es bedarf kaum einer Erwähnung, daß nicht alle Braunkohlenteeröle das gleiche Verhalten zeigen, d. h. daß wenigstens in quantitativer Beziehung sehr große Unterschiede gefunden werden. Während z. B. unser Mondgas-Teeröl wenig oder gar keine Olefine enthält, finden sich bekanntlich in anderen Braunkohlenteeren, bei deren Erzeugung schonender verfahren wird, so große Mengen an Olefinen, daß ihre technische Verarbeitung lohnt. Immerhin wird sich in allen Fällen große Vorsicht bei der Auswertung von Analysen, insbesondere von maximalen Jodzahlen, empfehlen.

Aussig, im Oktober 1920.

[A. 204.]

## Zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze mit Kupfer-Magnesium.

Von Dr. Th. ARND.

(Chem. Laboratorium der Moor-Versuchsstation in Bremen.)

(Eingeg. 13./10. 1920.)

In der Zeitschrift für angewandte Chemie 30, I, 169 ff., veröffentlichte ich ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze, das auf der Destillation der neutralen Salzlösungen mit einer Kupfer-Magnesiumlegierung unter Zusatz von Magnesiumchlorid und Auffangen des entstandenen Ammoniaks in titrierter Säure beruht. Einige diese Methode berührende Fragen, deren Behandlung zum größten Teile

Tabelle 1.

Angewandte Lösung	Zugegeben wurden	Angewandte Menge		Zurücktitrier <sup>1)</sup> wurden	Blinder Wert	Gefundener N	Abweichung v. d. zu erwartenden Wert
		Kupfer-Magn. g	Mg Cl <sub>2</sub> <sup>2)</sup> Lösung ccm				
50 ccm einer KNO <sub>3</sub> -Lösung; 1 ccm etwa = 1 mg N	—	3	5	31,75	0,1	49,3	—
	—	3	5	31,75	0,1	49,3	—
	3 g NaCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g NaCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g KCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g KCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g CaSO <sub>4</sub>	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g CaSO <sub>4</sub>	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g CaCl <sub>2</sub> wfr.	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g CaCl <sub>2</sub> wfr.	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2

<sup>1)</sup> Titer 49,15; 1 ccm Lauge = 2,841 mg N. — <sup>2)</sup> 20% MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O.

Die 11% addiertes Brom entsprechen einer Jodzahl von rund 18, während bei der direkten Jodzahlabstimmung ein dreimal höherer Wert gefunden wurde. Somit waren bei dieser Analyse zwei Drittel des Halogens entweder für eine direkte Substitution verbraucht worden, oder es war der — bei der Ausarbeitung der Methode nicht vorhergesehene, erst bei den Harzsäuren von Grün und Janke (a. a. O.) beobachtete — Fall eingetreten, daß addiertes Brom mit dem Wasserstoff benachbarter Methylen- oder Methingruppen unter Rückbildung von Doppelbindungen austrat, also eine sekundäre Reaktion erfolgte, die man als indirekte Substitution bezeichnen könnte. Zur weiteren Aufklärung prüften wir, ob auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Teeröls substituiert werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil desselben mit Schwefelsäure und mit schwachem Oleum behandelt, wodurch die Olefine und ein Teil der Naphthylene entfernt werden, mit einem anderen Teile führten wir die Formolitreaktion aus und trennten so die Naphthylene und Olefine ab.

500 g Teeröl wurden auf 100° erhitzt und mit der nach der Jodzahl berechneten Menge von 120 g konzentrierter Schwefelsäure unter heftigem Rühren mit Luft allmählich vermischt, eine Viertelstunde weiter gerührt, hierauf der Teer absitzen gelassen und das Öl erst mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser gewaschen. Das in einer Ausbeute von 278 g erhaltene Produkt zeigte noch die Jodzahl = 27,90, die Bestimmung der Bromzahl ergab aber:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 0,0\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 35,62\% \end{aligned}$$

Der Jodzahl würden 17,57% addiertes Brom entsprechen, sie ist also ganz unzuverlässig. — Zur Kontrolle wurde die Abtrennung der Olefine auch weniger brutal, in der Kälte, dafür aber mit konzentrierter Säure versucht. Wir vermischten 50 ccm Teeröl mit 150 ccm einer Mischung von Oleum und Schwefelsäure mit 82% Gesamt-SO<sub>2</sub>-Gehalt bei 0°, schüttelten 10 Minuten lang, ließen 24 Stunden lang stehen, nahmen die Masse in Benzin auf, fällten die Säure durch tropfenweisen Zusatz von Wasser und verjagten das Benzin aus der neutral gewaschenen und getrockneten Lösung. Der Rückstand, 16 g Öl, ergab bei der Analyse:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 0,0\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 36,82\% \end{aligned}$$

Die Bromwerte der nach beiden Verfahren erhaltenen olefinfreien Kohlenwasserstoffe stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Bei der Ausführung der Formolitreaktion gaben 27,0 g Öl 62,2% Formolit und 52,9% (= 14,3 g) Öl; dieses enthielt noch ein wenig ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 2,48\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 30,22\% \end{aligned}$$

Mit dem restlichen Öl wurde deshalb die Formolitreaktion wiederholt, wobei 13,7 g Öl noch 12,26% Formolit und 94,9% (= 13,0 g) Öl gaben. Analyse:

$$\begin{aligned} \text{Jodzahl} &= 22,94, \\ \text{addiertes Brom} &= 0,0\%, \\ \text{substituierendes Brom} &= 29,07\%. \end{aligned}$$

Schließlich kombinierten wir auch noch die eine und die andere Trennungsmethode, indem wir das bereits mit Schwefelsäure bei 100° vorbehandelte Teeröl der Formolitreaktion unterwarfen. Dabei gaben 27,0 g Öl 42,63% Formolit und 67,40% (= 18,2 g) naphthylenfreies Öl; dieses zeigte:

$$\begin{aligned} \text{Jodzahl} &= 19,49, \\ \text{addiertes Brom} &= 0,0\%, \\ \text{substituierendes Brom} &= 29,15\%. \end{aligned}$$

Die Analysenwerte stimmen vorzüglich überein. Sie zeigen, daß das Teeröl gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, die mit Halogenlösungen unter Substitution reagieren und bei der Jodzahlabstimmung einen höheren Gehalt an Olefinen vortäuschen. Vergleicht man jedoch die Bromsubstitutionszahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe (= 29%) mit jener der Gesamtkohlenwasserstoffe (= rund 49%), so ergibt sich, daß in diesem Kohlenwasserstoffgemisch nicht nur gesättigte Verbindungen durch Halogen substituiert werden. Von den Kohlenwasserstoffen dieses Gemisches ist nämlich höchstens die Hälfte, vielleicht noch weniger, gesättigt, es sollte deshalb nicht mehr als höchstens 14—15% Brom zur Substitution verbrauchen. Tatsächlich verbraucht es aber fast 49% Brom, folglich mehr als zwei Drittel dieser Menge für die Substituierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht die Olefine, sondern die cyclischen Verbindungen, die Naphthylene. Das untersuchte Teeröl enthält ja auch nur wenig Olefine, dagegen beträchtliche Mengen Naphthyl-

lene. (Läßt man auch die Formolitzahl der Gesamtkohlenwasserstoffe — fast 70 — wegen des Olefingehaltes der Mischung außer Betracht, so ist doch die Formolitzahl der olefinfreien Anteile — 42,6% — immer noch hoch genug.) Übrigens zeigt auch schon der Vergleich der Bromsubstitutionszahlen der olefinfreien, aber noch naphthylenhaltigen Kohlenwasserstoffe (35,6 und 36,8) mit den Zahlen der sowohl von Olefinen als auch vollständig von Naphthylenen befreiten Anteile (29,07 und 29,15), daß auch die Naphthylene substituiert werden. Zur weiteren Aufklärung müßte auch das Verhalten der aromatischen Kohlenwasserstoffe gegen die Halogenlösungen unter den üblichen Reaktionsbedingungen geprüft werden. Ob die Substitution direkt erfolgt oder wie bei den Harzsäuren indirekt, d. h. durch Abspaltung primär an Doppelbindungen angelagerter Bromatome mit Kernwasserstoffen (vgl. oben), läßt sich freilich nicht sagen. Die Anlagerung von Brom an die Naphthylene (wenigstens an die im untersuchten Teeröl enthaltenen Naphthylene) verläuft jedenfalls nur sehr langsam; im Verhältnis zu dem aus der Formolitzahl geschätzten Naphthylengehalt der Teerkohlenwasserstoffe ist nicht nur die Menge des addierten Broms viel zu gering, sondern auch der Gesamtbromverbrauch — wenn man nämlich annimmt, daß alles Brom zunächst angelagert und dann erst durch eine sekundäre Reaktion als Bromwasserstoff abgespalten, die Additionsreaktion also verdeckt wird. Dasselbe gilt für die Jodzahl. Diese Schlußfolgerung steht mit den Beobachtungen von Röderer im besten Einklang. Es erscheint danach begreiflich, daß die Teeröle erst nach vielstündiger Einwirkung großer Überschüsse an Halogenlösungen einigermaßen konstante Maximalwerte zeigen. Selbstverständlich darf aber aus den maximalen Jodzahlen nicht auf den Gehalt der Teeröle an ungesättigten Kohlenwasserstoffen geschlossen werden, weil schon bei kürzerer Einwirkung geringerer Halogenmengen in erheblichem Maße Substitution eintritt. — Es bedarf kaum einer Erwähnung, daß nicht alle Braunkohlenteeröle das gleiche Verhalten zeigen, d. h. daß wenigstens in quantitativer Beziehung sehr große Unterschiede gefunden werden. Während z. B. unser Mondgas-Teeröl wenig oder gar keine Olefine enthält, finden sich bekanntlich in anderen Braunkohlenteeren, bei deren Erzeugung schonender verfahren wird, so große Mengen an Olefinen, daß ihre technische Verarbeitung lohnt. Immerhin wird sich in allen Fällen große Vorsicht bei der Auswertung von Analysen, insbesondere von maximalen Jodzahlen, empfehlen.

Aussig, im Oktober 1920.

[A. 204.]

## Zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze mit Kupfer-Magnesium.

Von Dr. Th. ARND.

(Chem. Laboratorium der Moor-Versuchsstation in Bremen.)

(Eingeg. 13./10. 1920.)

In der Zeitschrift für angewandte Chemie 30, I, 169 ff., veröffentlichte ich ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze, das auf der Destillation der neutralen Salzlösungen mit einer Kupfer-Magnesiumlegierung unter Zusatz von Magnesiumchlorid und Auffangen des entstandenen Ammoniaks in titrierter Säure beruht. Einige diese Methode berührende Fragen, deren Behandlung zum größten Teile

Tabelle 1.

Angewandte Lösung	Zugegeben wurden	Angewandte Menge		Zurücktitrier <sup>1)</sup> wurden	Blinder Wert	Gefundener N	Abweichung v. d. zu erwartenden Wert
		Kupfer-Magn. g	Mg Cl <sub>2</sub> <sup>2)</sup> Lösung ccm				
50 ccm einer KNO <sub>3</sub> -Lösung; 1 ccm etwa = 1 mg N	—	3	5	31,75	0,1	49,3	—
	—	3	5	31,75	0,1	49,3	—
	3 g NaCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g NaCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g KCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g KCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g CaSO <sub>4</sub>	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g CaSO <sub>4</sub>	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g CaCl <sub>2</sub> wfr.	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g CaCl <sub>2</sub> wfr.	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2

<sup>1)</sup> Titer 49,15; 1 ccm Lauge = 2,841 mg N. — <sup>2)</sup> 20% MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O.

wurde eine Reihe weiterer Versuche angestellt, deren Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengestellt sind.

Es ergibt sich zunächst als beachtenswerte Tatsache, auf die Herr Professor Neubauer mich hinwies, daß Gegenwart von freiem Alkali die Reduktionskraft der Kupfermagnesiumlegierung völlig aufhebt. Der Versuch, durch Zusatz von Lauge an Kupfermagnesium zu sparen, schlägt demnach fehl; ebenso wenig kann durch Zugabe von gebrannter Magnesia oder von größeren Mengen von Magnesiumchlorid die Reduktionskraft der Legierung erhöht, oder das Überdestillieren des entstandenen Ammoniaks erleichtert werden. Als zur Reduktion von etwa 50 mg Nitrat-

Tabelle 5.

Angewandte Lösung	Zugegeben wurden	Angewandte Kupfermenge		Angew. Menge $MgCl_2$ -Lösung ccm	Zurückfiltriert wurden ccm	Blinder Wert mg	Gefundener N mg	Abweichung v. d. zu erwartenden Wert mg
		Menge g	Körnung mm					
50 ccm $KNO_3$ -Lösung; 1 ccm = etwa 1 mg N	—	3	0,5—1,0	5	31,75 <sup>1)</sup>	0,1	49,3	—
	—	3	0,5—1,0	5	31,75	0,1	49,3	—
	—	2,5	0,5—1,0	5	31,8	0,1	49,1	— 0,2
	—	2,5	0,5—1,0	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	—	2,5	0,2—0,5	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	—	2,5	0,2—0,5	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	—	2,5	< 0,2	5	31,8	0,1	49,1	— 0,2
	—	2,5	< 0,2	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	—	2,0	< 0,2	5	32,0	0,1	48,6	— 0,7
	—	2,0	< 0,2	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	—	1,5	< 0,2	5	32,05	0,05	48,5	— 0,8
	—	1,5	< 0,2	5	32,0	0,05	48,6	— 0,7
	—	1,0	< 0,2	5	36,4	0,05	36,2	— 13,1
	—	1,0	< 0,2	5	37,0	0,05	34,5	— 14,8
	—	1,0	< 0,2	25	37,35	0,1	33,4	— 15,9
	—	1,0	< 0,2	25	35,85	0,1	37,7	— 11,6
	—	1,0	< 0,2	50	36,6	0,1	35,6	— 13,7
	—	1,0	< 0,2	50	37,7	0,1	32,4	— 16,9
	2,5 g MgO	1,0	< 0,2	5	36,1	0,1	37,0	— 12,3
	2,5 g MgO	1,0	< 0,2	5	36,7	0,1	35,3	— 14,0
5 g KOH	3	< 0,2	5	49,1	0,1	0,05	— 49,25	
5 g KOH	3	< 0,2	5	49,05	0,1	0,2	— 49,1	

<sup>1)</sup> Vgl. die Anm. zu Tabelle 1.

stickstoff nötige Minimalmenge müssen 2,5 g Legierung angesehen werden. Weiter ist ersichtlich, daß auch durch weitgehende Zerkleinerung des Kupfermagnesiums keine Ersparnis erzielt werden kann: 2 g der Legierung haben bei einer Korngröße < 0,2 mm nicht mehr Reduktionskraft als 2,5 g bei einer Korngröße von 0,5—1,0 mm.

Ich möchte endlich nicht unerwähnt lassen, daß von anderer Seite die naheliegende Frage aufgeworfen wurde, ob sich nicht eine Verkürzung der Destillationszeit dadurch erreichen ließe, daß man zunächst nur mit Kupfermagnesium reduziert, das Übertreiben des Ammoniaks aber durch dann erst erfolgenden Zusatz von wenig konzentrierter Natronlauge zu beschleunigen sucht. Dahingehende Versuche erwiesen, daß auf diesem Wege sich eine Verkürzung der Destillationsdauer um etwa ein Drittel der normalen Zeit erreichen läßt. Ich möchte es aber dahingestellt sein lassen, ob diese Abänderung der Methode eine Verbesserung bedeutet und die damit verbundenen unangenehmen Begleitumstände, Komplikation von Apparat und Arbeitsweise, ausgleicht.

Schließlich sei noch bemerkt, daß auf genaue prozentuelle Zusammensetzung des Kupfermagnesiums kein Wert gelegt zu werden braucht; das Verhältnis von 60% Kupfer und 40% Magnesium wurde, wie ich schon in der obengenannten Veröffentlichung erwähnte, gewählt, weil eine derart zusammengesetzte Legierung eine Sprödigkeit aufweist, die eine Zerkleinerung in Porzellanreishalen gestattet. Die Reduktionslegierung ist in gleichmäßig guter Beschaffenheit durch die Aluminium-Magnesiumfabrik A.-G., in Hemelingen bei Bremen zu beziehen. [A. 198.]

## Goldanalysen.

Von Dr. H. WOLFF und N. SINGALOWSKY.

(Mitteilung aus dem Öffentl. Chemischen Laboratorium Dr. Heinrich Zellner, Abtlg. Metallurgie und Edelmetalle.)

(Eingeg. am 4./11. 1920.)

In Nr. 88 dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> beschreibt Herr Dr. D r a w e eine Methode zur Bestimmung von Gold in Goldlegierungen.

Die Methode weist nichts prinzipiell Neues auf. Neu ist dagegen die Art und Weise, mit der eine alte, in der ganzen Welt seit langem angewandte und als richtig erachtete Methode mit kurzen Worten ohne zahlenmäßige Belege, ja ohne Belege überhaupt, abgetan wird.

Herrn Dr. D r a w e scheint es zu stören, daß die Methode alt ist. Alter einer Methode ist aber kein Fehler.

Wir haben nach unseren Erfahrungen im Laboratorium allen Grund zur Annahme, daß viele der alten Methoden recht gut sind, und daß Mißerfolge mit ihnen häufig nicht auf der Unzulänglichkeit der Methode, sondern auf der des Analytikers beruhen. Dies in Parenthese.

Dr. D r a w e begeht eine Reihe verfänglicher Irrtümer. Er zweifelt, daß aus der Goldlegierung das Silber quantitativ mit Salpetersäure herauszulösen ist. Er meint, man könnte es ebensogut unternehmen, das Silber durch Behandlung mit Salzsäure abzuscheiden. „Jedem analytischen Chemiker leuchtet die Undurchführbarkeit solcher Arbeitsweise ein.“ Das ist richtig, aber jeder analytische Chemiker sollte auch wissen, daß es etwas ganz anderes ist, aus einer Legierung ein Metall in Lösung überzuführen und etwas anderes, dieses Metall unmittelbar in eine unlösliche Verbindung überzuführen.

Dr. D r a w e hat es nicht für nötig gehalten, für seine Einwände gegen eine in der ganzen Welt als eine der genauesten bekannten analytischen Methode auch nur den Versuch eines Nachweises seiner Behauptung zu erbringen.

Wir wissen nicht, über welche Erfahrung Dr. D r a w e über die Methode des Goldprobierens verfügt. Wir sehen aber bei unseren täglich ausgeführten Probiierungen, daß wir stets zu dem gleichen Goldgehalt kommen, ganz gleichgültig, ob wir einmal etwas mehr oder ein anderes Mal etwas weniger Gold einwiegen und unabhängig davon, ob wir den Silberzusc' lag etwas geringer oder etwas höher bemessen, wenn dieser nur im gehörigen Mindestüberschuß vorhanden ist. Es wäre geradezu ein Wunder zu nennen, wenn die Übereinstimmung stets eine so große wäre und das „ungelöste Silber“ gerade immer einen aliquoten Teil der Goldleinwage betragen würde. Wir wollen aber nicht in den Fehler von Herrn Dr. D r a w e verfallen und hier auf Grund von Vermutungen und Meinungen diskutieren. Wir haben, um ganz objektiv Herrn Dr. D r a w e's Ansichten nachzuprüfen, 0,15020 und 0,13140 g Feingold eingewogen und haben diese mit je 0,5 g Silber und etwa 8 g Blei kupelliert und abgetrieben. Aus dem Gold/Silberregulus wurde in gewohnter Weise das Silber durch Auskochen mit Salpetersäure entfernt. Wir erhielten als Gewicht des geglühten Goldes 0,15020 und 0,13141 g. Die Bedenken Herrn Dr. D r a w e's, daß Silber zurückbleiben könnte, haben sich also nicht bewahrheitet.

Wir sind aber noch weiter gegangen und haben von einer großen Anzahl (etwa 60) von Goldbestimmungen das resultierende Feingold im Gewichte von genau 10 g in Königswasser gelöst, zur Trockne gedampft und haben den Rückstand mit etwas Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen. Wir erhielten eine klare Lösung, auf deren Oberfläche eine ganz minimale Abscheidung zu bemerken war. Diese wog filtriert und geglüht 0,0008 g. Es erwies sich, daß sie noch Au enthielt. Das Filtrat wurde mit Lauge alkalisch gemacht. Ein Niederschlag entstand dabei nicht. Weder Kupfer noch Silber konnten demnach in den 10 g Feingold in irgend welcher in Betracht kommenden Menge nachgewiesen werden, obwohl das verwendete Feingold zum Teil aus Barren stammt, die erhebliche Silber- und Kupfermengen enthielten.

Wir zweifeln nicht, daß Dr. D r a w e, wenn er statt seines Angriffes auf die geschätzte alte Methode der Goldbestimmung die Verhältnisse, wie wir es getan haben, nachgeprüft hätte, zum gleichen Resultat gekommen wäre.

Wir haben leider keine Zeit und halten es bei der so bequemen und genauen Trockenmethode der Goldbestimmung auch für unnötig, den von Dr. D r a w e vorgeschlagenen Analysengang nachzuprüfen, müssen aber unsererseits die Befürchtungen aussprechen, daß es mit einem einmaligen Ausfällen des Chlorsilbers bei silberreichen Legierungen mit der Genauigkeit etwas hapern möchte: Erstens ist bekanntlich Chlorsilber sehr schwer vollständig in unlösliche Form zu bringen und zweitens besteht die Gefahr, daß der voluminöse Chlorsilberniederschlag Gold einschließt. Dieselbe Gefahr besteht dann, wenn es sich um kupferhaltige Legierungen handelt, noch einmal bei der Fällung des Kupfers. Nach Erfahrungen bei anderen Analysen dürfte zum mindesten ein Auflösen und ein zweites Fällen der erhaltenen Niederschläge kaum zu umgehen sein.

[A. 211.]

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 33, I, 272 [1920].