

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, Fehling sche 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 Rothenfuerischen 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 Rothenfuerischen 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 Zochenkohle bis zur Sirupkonsistenz.

Ar 6-form 50 ccm Wein werden mit 2,5 ccm Salzsäure während  $\frac{1}{2}$  St. Wasserbade erwärmt, neutralisiert, mit 2,5 g gereinigter Zochenkohle versetzt und zur Sirupdicke eingedampft.

In Fällen wird mit destilliertem Wasser zum ursprünglichen ausfüllt. Dann filtriert man und unterwirft die Polarisation in Röhren von 200 mm. Das Rohr mit dem ersten Musters wird auf Lichtgleichheit im Polarisationsapparat ausgeschütteln; 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 eine genprobe, 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, Wasserstoffsuperoxyd, 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

$\frac{1}{2}$ –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 niedriger 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
$\frac{1}{2}$ " = 31 "	"
$\frac{1}{4}$ " = 15,5 "	"
$\frac{1}{8}$ " = 7,7 "	rot
$\frac{1}{16}$ " = 3,8 "	"
$\frac{1}{32}$ " = 1,9 "	rosa
$\frac{1}{64}$ " = 0,95 "	"
$\frac{1}{128}$ " = 0,48 "	schwach rosa
$\frac{1}{256}$ " = 0,24 "	farblos

Mit der letzten Lösung (0,24 mg  $\text{NO}_3^-$  im Kubikzentimeter enthaltend) wurde die Ferrosulfatprobe vorgenommen; es zeigte sich ein schwächer, 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  $\text{NO}_3^-$ -Ion 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  $\text{Chl}^-$  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  $\text{NO}_2^-$  von  $\text{NO}_3^-$ -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].

farblos löst, also nicht etwa die Rotfärbung beim  $\text{NO}_3$ -Nachweis bewirken kann; daher stört die Anwesenheit von salpetriger Säure den Nitratnachweis nicht. Man arbeitet am besten so, daß man zu der zu analysierenden  $\text{NO}_2$ -Ionen-haltigen Lösung einen Überschuß der Reagenslösung gibt, mit Schwefelsäure schwach ansäuerst und erwärmt; hierbei wird die salpetrige Säure in Form des Nitrosokörpers gebunden, der in der Flüssigkeit aufgeschlemmt ist. Alsdann unterschichtet man — der Nitrosokörper braucht nicht vorher abfiltriert zu werden — mit konzentrierter Schwefelsäure; nur bei Anwesenheit von  $\text{NO}_3$  zeigt sich der rote Ring. Anderseits gelang es, durch Behandeln von 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure auch präparativ eine dunkelrote Verbindung herzustellen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löst und offenbar den beschriebenen Nitratnachweis ermöglicht.

Es wurde 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, dann tropfenweise bis zur klaren dunkelroten Lösung konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und unter Kühlung wieder mit Salpetersäure versetzt. Hierauf wurde die karmoisinrote Flüssigkeit auf Eis gegossen. Nach dem Abstumpfen mit Soda fiel ein Brei aus, der abgesaugt wurde. Er erwies sich als inhomogen. Ein Teil ging in heißem Wasser in Lösung mit hellroter Farbe. Der Rückstand löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe. Er ist in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig unlöslich. Doch ist seine Löslichkeit auch hierin sehr gering, und er läßt sich aus diesem Lösungsmittel nicht in kristallisierte Form abscheiden. Seine Reinigung wurde dadurch bewerkstelligt, daß er fraktioniert mit Eisessig ausgezogen und mit Essigester gefällt wurde. Die ersten Fraktionen zeigten flockige Ausscheidungen. Wegen der geringen Löslichkeit wurde die Extraktion nicht bis zur vollkommenen Lösung durchgeführt. Der verbleibende Rückstand ähnelte im Äußeren den ungelösten Teilen völlig. Der Rückstand zeigte etwas abweichende Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, so daß es sich hier wohl um kein reines Produkt handelt.

Die Analysen ergaben in den verschiedenen Teilen etwas von einander abweichende Zahlen. Die mittleren Fraktionen enthielten

C 31,05 %  
H 3,84 %  
N 35,29 %.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren trat bis gegen 210° keine Veränderung ein, bei dieser Temperatur ging die tiefrote Farbe in Grau über, beim weiteren Erhitzen zeigte der Körper auch bis 400° kein Schmelzen.

Die Reinigung des Körpers wurde nicht weiter durchgeführt, da sie für die analytische Methode ohne Belang ist.

#### Zusammenfassung.

Es wird eine neue Farbreaktion auf  $\text{NO}_3$ -Ionen angegeben. Die Reaktion hat gegenüber dem Ferrosulfatnachweis den Nachteil geringerer Empfindlichkeit; dem steht der Vorteil gegenüber, daß bei Anwendung geeigneter Modifikationen kein anorganisches Anion, auch nicht  $\text{NO}_2$ , Br- und I-Ionen die Ausführung der Probe stören.

[A. 229.]

## Eine Methode zur Bestimmung des Bleigehaltes in Bleizinnlegierungen.

Von ERNST JOSEF KRAUS.

(Eingeg. 4.12. 1923.)

Handelt es sich um reine oder auch ziemlich reine, d. h. nur in Spuren oder äußerst geringen Mengen vorhandene andere Metalle, ins-

► Legierungen von Zinn und Blei, wie auch in

... an das Blei rein und rasch abscheiden und in

... ren kann, so kann folgendes Verfahren zur Ermittlung  
... lutes mit Erfolg angewendet werden:

... dem auf ein bestimmtes Volumen gebrachten salpetersauren  
... trutrat [nach dem Abscheiden des Zinns als Zinndioxyd<sup>1)</sup>] nimmt  
... man einen aliquoten Teil und dampft ihn in einem Becherglas oder  
... einer Porzellanschale auf dem Sand- oder am besten auf dem Wasser-  
... bade zur Trockne ein. Man wähle hierzu größere Gefäße als nötig,  
... um ein Verspritzen der Abdampflösigkeit tunlichst hintanzuhalten.  
... Nach dem Abdampfen und Erkaltenlassen des Rückstandes setzt man  
... 1–2 ccm Salzsäure zu, dampft abermals ab und wiederholt diese  
... Manipulation 4–6 mal, d. h. so oft, bis sämtliche überschüssige und  
... auch als Nitrat gebundene Salpetersäure vertrieben, und nunmehr  
... nur noch Bleichlorid vorhanden ist. Diesen Umstand erkennt man

<sup>1)</sup> Methode von Busse: Ztschr. f. analyt. Chem. 17, 53 [1878].

daran, daß sich keine braunen Schlieren mehr im Rückstand zeigen, und er ganz weiß und geruchlos erscheint. Das Bleichlorid wird nun in der hierzu nötigen Menge kalten Wassers gelöst<sup>2)</sup>, 1 ccm starke Salpetersäure-Eisenalaunlösung als Indicator hinzugefügt und das an Blei gebundene Chlor nach der Methode von Volhard bestimmt. Auf Grund der Beziehungen  $\text{Pb} : 2 \text{Cl}$  wird aus dem gefundenen Chlor-gehalt das Blei errechnet.

#### Beleganalysen:

a) Chemisch reines Blei: 2,2758 g in 200 ccm; hiervon 10 ccm (enthaltend 0,11379 g Blei = 0,038937 g Chlor) in vorgeschriebener Weise verarbeitet, in Wasser gelöst, dazu 1 ccm salpetersaure Eisenalaunlösung + 20 ccm  $1/10$  n.  $\text{AgNO}_3$ , zurücktitriert: 9,25 ccm etwa  $1/10$  n.  $\text{KCNS}$ ; Titer: 20 ccm  $1/10$  n.  $\text{AgNO}_3$ , zurücktitriert 20,5 ccm etwa  $1/10$  n.  $\text{KCNS}$ , daher verbraucht 20,5 ccm  $\text{KCNS} = 9,25 \text{ ccm KCNS} = 11,25 \text{ ccm KCNS} = 10,976 \text{ ccm } 1/10 \text{ n. AgNO}_3 \times 0,003546$  (Chlortiter) = 0,038921 g Chlor = 0,11374 g Blei.

b) Reine Bleizinnlegierung: 2,5250 g in 200 ccm; hiervon 10 ccm (entsprechend 0,12625 g Legierung) wie angegeben weiter behandelt + 20 ccm  $1/10$  n.  $\text{AgNO}_3$ , zurücktitriert mit 14,7 ccm etwa  $1/10$  n.  $\text{KCNS}$ ; Titer wie oben, daher verbraucht 5,8 ccm  $\text{KCNS} = 5,659 \text{ ccm } 1/10 \text{ n. AgNO}_3 \times 0,003546 = 0,020067 \text{ g Chlor} = 0,058644 \text{ g Blei}.$

c) Von 10 ccm der Analysenlösung der Bleizinnlegierung wurde das Blei nach Alexander-Low bestimmt: 0,058687 g Blei.

[A. 226.]

## Rundschau.

### Ein Gang durch die Braunkohlen-Fachmesse Leipzig März 1924.

Von Dr.-Ing. Paul Dolch, Leipzig.

Die Technische Messe in Leipzig bot dieses Jahr dem Chemiker eine besondere Überraschung; geleitet von dem Gedanken, dem Interessenten ein großzügiges Mittel an die Hand zu geben, sich über die Verwendungsmöglichkeiten der Braunkohle zu informieren, hat das Mitteldeutsche Braunkohlen-Syndikat in Leipzig den Plan einer Braunkohlen-Fachmesse zur Ausführung gebracht. Bedenkt man, daß für dessen Durchführung nur wenige Wochen zur Verfügung standen, und daß der Raum beschränkt war, so muß man über die Vielseitigkeit und Ordnung des Dargebotenen rückhaltlose Anerkennung aussprechen, auch wenn man ein oder das andere vermißt.

Die Bedeutung der mitteldeutschen Rohbraunkohle als Wärmequelle für die Industrie geht daraus hervor, daß im Geschäftsjahr 1922/23 26 Millionen t mitteldeutsche Rohbraunkohle in gewerblichen Betrieben verbraucht worden sind; davon entfällt allein ein Drittel (8,6 Millionen t) auf die chemische Industrie, an zweiter Stelle erscheint die Elektrizitätsindustrie mit einem Sechstel (4,1 Millionen t), es folgen Kali- (3,0 Millionen t) und Zuckerindustrie (2,9 Millionen t). Aus diesen Zahlen kann man die Bedeutung der mitteldeutschen Rohbraunkohle als Brennstoff, insbesondere für die chemische Industrie ersehen.

Die Braunkohle ist aber nicht nur ein Brennstoff, sondern findet eine weitgehende Verwertung als Rohstoff in der Braunkohle-Industrie, die sich auf der Verwendung des Bitumengehaltes der Braunkohle aufbaut. Die Nutzbarmachung des Bitumengehaltes wird entweder durch Extraktionen erzielt (Montanwachs), oder durch Entgasung unter Wärmezufuhr. Wenn auch zurzeit erst ein verhältnismäßig geringer Anteil der Förderung an Rohbraunkohle, etwa 1,5 Millionen t, der chemischen Veredlung unterzogen werden, so ist immerhin die wirtschaftliche Bedeutung der mitteldeutschen Braunkohle-Industrie, die den Besucher der Braunkohlen-Fachmesse in anprechender Weise durch die Ausstellung der drei größten mitteldeutschen Ölkonzerne, der Deutschen Erdöl A.-G., Berlin-Schöneberg, der Hugo Stinnes-Riebeck Montan- und Ölwerke A.-G., Halle a. S., der Werschen-Weißenfels Braunkohlen Aktiengesellschaft, Halle a. S., vorgeführt wurde, eine sehr wesentliche, wie aus den folgenden Produktionszahlen hervorgeht.

Erzeugung an Montanwachs . . . . .	10–15 000 t jährlich
"    Schwelteer . . . . .	60 000 t "
"    Generatorteer . . . . .	50 000 t "
"    Grude . . . . .	400 000 t "
"    Paraffinkerzen . . . . .	80 000 dz "

Die Braunkohle-Industrie befindet sich seit etwa 10 Jahren in einer äußerst lebhaften technischen und wirtschaftlichen Entwicklung, bei der die Rückschläge nicht ausgeblieben sind. Nur in unermüdlicher Arbeit wird Boden gewonnen; was zu leisten ist, möge an der Tatsache ersehen werden, daß der deutsche Paraffinbedarf zurzeit noch nicht einmal zu einem Drittel durch inländische Ware gedeckt ist, und daß von der gesamten Braunkohlenförderung nicht einmal 2 % der chemischen Veredlung unterworfen werden.

Dem Interesse entsprechend, das die Frage der chemischen Auswertung der Rohbraunkohle für den Chemiker besitzt, sei eine Be-

<sup>2)</sup> Hierbei möge berücksichtigt werden, daß sich in 135 Teilen kaltem Wasser nur ein Teil Bleichlorid löst. Treadwell, 11. Aufl., 1, 193.