

farblos löst, also nicht etwa die Rotfärbung beim 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 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 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 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 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 Zinndioxyd¹⁾] nimmt man einen aliquoten Teil und dampft ihn in einem Becherglas oder einer Porzellanschale auf dem Sand- oder am besten auf dem Wasserbade 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

¹⁾ 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 gelöst²⁾, 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. AgNO_3 , zurücktitriert: 9,25 ccm etwa $1/10$ n. KCNS ; Titer: 20 ccm $1/10$ n. AgNO_3 , zurücktitriert 20,5 ccm etwa $1/10$ n. 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. AgNO_3 , zurücktitriert mit 14,7 ccm etwa $1/10$ n. 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 Braunkohlen-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-

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