

farblos löst, also nicht etwa die Rotfärbung beim  $\text{NO}_2$ -Nachweis bewirken kann; daher stört die Anwesenheit von salpetriger Säure den Nitratsnachweis 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 ansäuert 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  $\text{NO}_2$  zeigt sich der rote Ring. Andererseits 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 tieferer Farbe löst und offenbar den beschriebenen Nitratsnachweis 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 kristallisierter 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 voneinander abweichende Zahlen. Die mittleren Fraktionen enthielten

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

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen trat bis gegen  $210^\circ$  keine Veränderung ein, bei dieser Temperatur ging die tiefrote Farbe in Grau über, beim weiteren Erhitzen zeigte der Körper auch bis  $400^\circ$  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  $\text{NO}_2$ -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 höchstens geringen Mengen vorhandene andere Metalle, insbesondere Legierungen von Zinn und Blei, wie auch in manchen Fällen, in denen man das Blei rein und rasch abscheiden und in einer Lösung verwerten kann, so kann folgendes Verfahren zur Ermittlung des Bleigehaltes mit Erfolg angewendet werden:

Man nimmt zu dem auf ein bestimmtes Volumen gebrachten salpetersauren Extrakt [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 Wasserbade zur Trockne ein. Man wähle hierzu größere Gefäße als nötig, um ein Verspritzen der Abdampfungsflüssigkeit 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

darin, 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 Chlorgehalt 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  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ , zurücktitriert: 9,25 ccm etwa  $\frac{1}{10}$  n. KCNS; Titer: 20 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ , zurücktitriert 20,5 ccm etwa  $\frac{1}{10}$  n. KCNS, daher verbraucht 20,5 ccm KCNS — 9,25 ccm KCNS = 11,25 ccm KCNS = 10,976 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3 \times 0,003546$  (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  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$ , zurücktitriert mit 14,7 ccm etwa  $\frac{1}{10}$  n. KCNS; Titer wie oben, daher verbraucht 5,8 ccm KCNS = 5,659 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3 \times 0,003546 = 0,020067$  g Chlor = 0,058644 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 rückhaltlos 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 Braunkohlenteer-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 Braunkohlenteer-Industrie, die den Besucher der Braunkohlen-Fachmesse in ansprechender 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
„ „ Generatorsteer . . . . .	50 000 t
„ „ Grude . . . . .	400 000 t
„ „ Paraffinkerzen . . . . .	80 000 dz

Die Braunkohlenteer-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.

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