

2. Diese Zunahme in der Asche ist zurückzuführen:

- a) auf eine Oxydation der schwefligen Säure während der Herstellung der Asche und
- b) auf die Anwesenheit schwefelhaltiger organischer Stoffe (Eiweiss?) im Wein, deren Schwefel erst beim Veraschen in Schwefelsäure übergeht.

3. Aus den Verbrennungsgasen des Leuchtgases wird während der Gewinnung der Asche Schwefelsäure nicht aufgenommen.

4. Für die Verteilung der Basen auf die einzelnen Säuren nach physikochemischen Grundsätzen und für die Bilanzierung der Asche haben die Unterschiede im Sulfatgehalt eine gewisse Bedeutung.

5. Zur direkten Bestimmung der Sulfationen im Wein ist es unerlässlich, die schweflige Säure vorher durch Kochen im Kohlensäurestrom unter Salzsäurezusatz auszutreiben.

Neue, sehr scharfe, auch in Gegenwart anderer Halogene brauchbare Reaktion des Broms.

Von

Icilio Guareschi, Professor an der Universität Turin.

(Übersetzung nach dem Italienischen¹⁾ von Dr. Clemens Grimme, Hamburg.)

In meiner Arbeit »Einige neue Derivate der Cyclohexanone«²⁾ hatte ich darauf aufmerksam gemacht, dass sich wahrscheinlich Aldehyd bildet, wenn man das Dibromderivat des $\beta\beta$ -Pentamethylen-1,2-Dicyanlutaramids zwecks Umlagerung in das entsprechende Trimethylenderivat mit 60-prozentigem Alkohol erhitzt. Leitet man die alkoholischen Dämpfe in Schiff'sches Aldehydreagens (durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung) so wird letzteres sofort intensiv blauviolett. Da später die Beobachtung gemacht wurde, dass ausser den aldehydhaltigen Alkoholdämpfen auch Brom mit überging, kamen mir Bedenken, ob nicht das Brom an der Reaktion Teil habe. Besonders der rapide Eintritt der blauvioletten Färbung liess es mir zweifelhaft erscheinen, dass der gebildete Aldehyd die alleinige Ursache sei. Und

¹⁾ Atti R. Acc. delle Scienze di Torino **47** (28./4. 1912).

²⁾ Atti R. Acc. delle Scienze di Torino **46** (23./4. 1911); Chem. Zentralblatt 1911, II, S. 361.

wirklich entsteht beim Zubringen von etwas Bromdampf oder einigen Tropfen Bromwasser zu genanntem Reagens sofort die tiefe Blauviolett-färbung. Mit Jodwasser tritt überhaupt keine Färbung ein, mit Chlorwasser eine gelbbraune, vereinzelt rötliche Färbung, niemals jedoch eine so intensive, reine Färbung wie mit freiem Brom.

1 Tropfen Bromwasser (1:1000) in 1 *ccm* Wasser färbt noch einen mit Schiff'schem Reagens getränkten Papierstreifen violett. 0,02 *ccm* einer Bromlösung von 1:1000 geben noch eine Färbung mit einer Spur Reagens. Ein Überschuss von Reagens ist zu vermeiden.

Gibt man das Reagens zu einer sehr verdünnten Brom-Jodlösung, so tritt die charakteristische Violett-färbung ein, wenn auch Jod im grossen Überschuss vorhanden ist. Eine Mischlösung der drei Halogene färbt sich je nach dem Verhältnis derselben zu einander violett oder violettrot. Hat man nur sehr wenig Brom in Gegenwart von viel Jod und Chlor, so nimmt man vorteilhaft nur wenig Reagens, am besten einen mit demselben getränkten Papierstreifen, welcher sich leicht violett färben wird.

Mischt man einen Tropfen Bromwasser mit überschüssigem Jodwasser und gibt zu der Mischung etwas Fuchsinreagens, so entsteht sofort die genannte Färbung. Dasselbe ist der Fall, wenn es sich um eine Mischung von wenig Bromwasser mit viel Jod- und Chlorwasser handelt. Es empfiehlt sich jedoch in diesem Falle, das Reagens tropfenweise unter kräftigem Schütteln zuzugeben.

Die Bromfärbung tritt mit der geringsten Menge des freien Elementes ein, so dass man die Reaktion nicht nur zum schnellen Nachweise dieses Halogens, sondern auch zu seiner Feststellung in Gegenwart von Chlor und Jod, sowie zum Nachweis kleinster Mengen Bromid in überschüssigem Jodid und Chlorid benutzen kann.

Hängt man einen mit Schiff'schem Aldehydreagens getränkten Papierstreifen in einen grossen Kolben mit Spuren von Bromdampf, so entsteht die schönste, intensive Blauviolett-färbung. Die Reaktion tritt nicht ein mit Joddampf oder Chlorgas, nicht mit Chromoxychlorid oder nitrosen Dämpfen, auch nicht mit Aldehyddampf. Die Reaktion ist für Brom so charakteristisch und scharf, dass sie als eleganter Vorlesungsversuch benutzt werden kann. Man gibt in drei Kolben etwas Brom-, Chlor- oder Jodwasser und hängt in jeden Kolben einen mit dem Reagens angefeuchteten Papierstreifen. Joddampf färbt das Papier überhaupt nicht, Chlor nur leicht gelbbraun, während Brom eine intensive, pracht-

volle Blauviolettfröbung erzeugt. Das benutzte Filtrierpapier muss möglichst rein sein, vor allem stärkefrei, zum Beispiel schwedisches Filtrierpapier. Im Anfange der Versuche benutzte ich zum Nachweis von Brom neben Jod ein Filtrierpapier, welches etwas Stärke enthielt. In diesem Falle erzeugten Joddämpfe vorübergehend eine graublaue Färbung, und erst allmählich trat die Bromfärbung ein. Reines Papier arbeitet viel exakter.

Wenn man einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Jodkalium mit 1 % Bromkalium tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis das frei werdende Jod sich eben wieder gelöst hat, und dann zu der fast farblosen Lösung einen Tropfen Schiff'sches Reagens gibt, so erhält man beim Umschwenken sofort die Blauviolettfröbung. Sollte die Reaktion nicht sofort eintreten, so gibt man noch einige Tropfen Chlorwasser hinzu. Schüttelt man die Flüssigkeit mit Äther, so sammelt sich der Farbstoff zwischen Äther und wässriger Lösung. Die Färbung des betreffenden Reagenses mit Äthylaldehyd oder Formaldehyd ist rotviolett und wird beim Schütteln mit Äther nicht der Flüssigkeit entzogen. Die durch Brom erzeugte Färbung geht beim Schütteln in Chloroform über, ebenso die Aldehydfärbung. Es lässt sich hierdurch leicht nachweisen, ob die Färbung durch Brom oder Aldehyd hervorgerufen wurde. Ausserdem lassen sich Bromide in Jodiden nachweisen, wenn man etwas ihrer Lösung mit überschüssigem Chlor behandelt, sodann mit Äther schüttelt und etwas Reagens zugebt. Die Anwesenheit von Bromid äussert sich durch die Blauviolettfröbung der Grenzzone.

Eine sehr einfache und sichere Methode zum Nachweis von Bromid in Alkalichlorid oder -Jodid besteht darin, dass man 0,1—0,2 g des Salzes in einem Kölbchen oder Bechergläse in etwas Wasser löst, die Lösung mit 4—5 *ccm* 15- oder 25-prozentiger Chromsäurelösung¹⁾ versetzt und in den darüber befindlichen Luftraum einen mit dem Reagens befeuchteten Filtrierpapierstreifen hängt. Nach einiger Zeit färbt sich das Papier blauviolett, die Farbe geht allmählich in purpurrot über. Erneuert man nach etwa 10 Minuten das Reagenspapier, so erhält man wieder die Violettfröbung. Die Färbung kann durch Erneuern des Reagenspapieres noch oftmals erzeugt werden. Die Reaktion tritt sehr deutlich und lange andauernd auf; wenn man Kaliumjodid mit nur $\frac{1}{2}$ % Bromid hat, ist aber auch noch deutlich, wenn das Jodid nur

1) Die benutzte Chromsäure enthielt Spuren Schwefelsäure.

0,2 % oder noch weniger Bromid enthält. Reine Jodide und Chloride geben die Reaktion auch in Mischung nicht, ebenso nicht bromidfreie Jodide.

Das Brom kann aus dem Bromid auch auf andere Art und Weise in Freiheit gesetzt werden, zum Beispiel durch Kaliumbichromat und 50-prozentige Schwefelsäure, mit Kaliumpermanganat allein oder zusammen mit Kupfersulfat u. s. w. Ich ziehe jedoch die Anwendung der 25-prozentigen Chromsäure vor, weil ich das für die einfachste Methode halte, und es dabei auch nicht schadet, wenn neben Bromid auch Chlorid und Jodid anwesend ist.

Die Empfindlichkeit der Reaktion lässt sich noch verstärken, wenn man das Reagenspapier in einen Kolben hängt, durch den man mit der Saugpumpe einen leichten Luftstrom leitet, welcher die Bromdämpfe mit sich auftreibt.¹⁾ Die zu untersuchende Lösung oder das Salz kann sich in einem kleinen H a b e r m a n n 'schen Becher oder etwas ähnlichem befinden. Mischt man nun das Salz mit etwas Wasser und dann mit etwa 5 *ccm* der 25-prozentigen Chromsäurelösung, so tritt die charakteristische Färbung nach einigen Minuten ein, besonders wenn man das mit dem Reagens befeuchtete Papier in einem Glasrohre so anbringt, dass die Dämpfe die feuchte Oberfläche bestreichen müssen. Man erhält so ausgezeichnet die charakteristische Reaktion mit den kleinsten

¹⁾ Zum Nachweis von freiem Brom oder Bromid empfiehlt Swarts (Bull. Acad. de Belgique [3] **17**, 359 (1889); Jahresbericht für Chemie 1889, S. 2329) die Anwendung von Fluoreszeïn, welches sich mit Brom rötlich färbt (Eosin). Aus Bromid wird das Brom durch Natriumhypochlorit in Freiheit gesetzt. Etwa vorhandenes Jod muss als Kupfersalz gefällt werden, da es die Reaktion verhindert.

Im Jahre 1897 (Comptes rendus **125**, 654) empfiehlt Baubigny wiederum Fluoreszeïn (ohne, wie ich glaube, die Arbeit von Swarts zu kennen) und benutzt dazu Filtrierpapier, das mit einer Lösung von Fluoreszeïn in Essigsäure getränkt ist. Es färbt sich mit Bromdampf rot. Jedoch verhindern Chlor und Jod die Reaktion, weshalb letzteres durch Erhitzen mit Kaliumpermanganat in Jodat verwandelt werden muss. Baubigny setzt Brom aus Bromid durch eine Mischung von Kaliumpermanganat und Kupfersulfat in Freiheit. Genannte Fluoreszeïnreaktion wurde von Labat modifiziert. (Bull. trav. de la Soc. Pharm. de Bordeaux 1911, S. 347 und 1912, S. 17.)

Meine Reaktion dagegen ist viel einfacher und sicherer und tritt auch in Gegenwart der anderen Halogene ein. Die Färbung des Fluoreszeïn-papiers ist lange nicht so schön und intensiv wie die des Fuchsinpapiers.

Spuren Bromid, auch wenn diese mit einem grossen Überschuss Chlorid und Jodid oder mit einem von beiden gemischt sind.

Auf diese Weise wurden leicht 0,5 % und noch weniger Kaliumbromid in einer Mischung von gleichen Teilen Kaliumchlorid oder -Jodid nachgewiesen, ebenso 1 Teil Kaliumbromid in 6000—7000 Teilen Kaliumchlorid; etwa 2 g Kochsalz, die mit $\frac{1}{3}$ mg Kaliumbromid gemischt waren, gaben nach 10—15 Minuten deutlich die genannte Färbung. Die Gegenwart von Chlorid und Jodid hindert bei genannter Ausführungsweise die Reaktion nicht. Zu einem Jodid, das weniger wie 0,5 % Bromid enthielt, wurde das gleiche Gewicht Kaliumchlorid gegeben, die Reaktion mit dem Fuchsinreagens trat prompt ein. Die Reaktion gelang eben so gut mit Mischungen von Kaliumbromid, -Jodid und -Chlorid zu gleichen Teilen wie mit Spuren von Kaliumbromid, oder mit Kaliumchlorid allein mit Spuren von Kaliumbromid.

Die Reaktion ist beständig gegenüber der kleinen Menge Chlor, welche besonders in der Wärme durch Einwirkung von Chromsäure auf das Chlorid frei wird. Mischt man 3 g reines Kochsalz mit 0,001 g Bromkalium und gibt 4—5 *ccm* Chromsäurelösung hinzu, so erhält man nach einigen Minuten die Blauviolett färbung, so oft man das Reagenspapier erneuert. Reines Kochsalz gibt auf gleiche Weise überhaupt keine Reaktion, erst nach einigen Stunden war eine schwachrote Färbung zu konstatieren, die aber überhaupt nicht mit der Bromfärbung zu verwechseln ist oder vielleicht sogar durch minimale Spuren Bromid im Chlorid bedingt war.

Spuren von Bromid liessen sich so in fast allen reinsten Jodkaliumproben des Handels nachweisen. Beim Behandeln von 0,2 g Jodkalium mit einigen Tropfen Wasser und 5—6 *ccm* 25-prozentiger Chromsäurelösung und Durchleiten von Luft färbte sich das Reagenspapier nach etwa 10 Minuten blauviolett. Nur reines Jod und ein einziges Muster Jodkalium gaben die Reaktion nicht, während sie nach Zusatz einer Spur Bromid sofort eintrat. Das reine Jod gab auch in Mischung mit Kaliumchlorid die Reaktion nicht, dagegen sofort auf Zusatz einer Spur Bromid. Ein altes Muster Jodkalium von Carof gab nach meiner Methode die schönste Bromreaktion, ebenso ein Muster (0,2 g) von Kahlbaum aus dem Jahre 1906, ein Muster derselben Firma aus dem Jahre 1908 gab eine schwache Reaktion, gar keine, oder nur verschwindend schwach ein altes Muster aus der Fabrik von Hobein.

Das Jodsalzwasser von Sales gab beim Versetzen mit dem gleichen Volumen 25-prozentiger Chromsäurelösung sofort die Bromreaktion, auch wenn nur 1 *ccm* Wasser in Arbeit genommen wurde. Ebenso liess sich Brom nachweisen in 1 *g* Vichy Etat-Salz, welches zur Herstellung von Vichywasser dient. 1 *ccm* Wasser von Castrocaro ergab die Anwesenheit von Spuren Brom, ebenso das Wasser von Salsomaggiore, welches zu Trinkkuren benutzt wird. Gleicherweise gelang der Bromnachweis leicht mit Salz von Salsomaggiore und künstlichem Seesalz.

Desgleichen konnte ich Brom in Kochsalz, welches zu Speisezwecken dient, nachweisen. Ich mischte 5 *g* desselben, roh oder gereinigt, mit 5—6 *ccm* 25-prozentiger Chromsäurelösung. Die Mischung wurde einige Minuten verschlossen gehalten, dann wurde ein Luftstrom durch dieselbe und über das Reagenspapier geleitet. Nach kurzer Zeit trat die charakteristische Violettfärbung ein. Auch in einigen Proben reinsten Kochsalzes war Brom nachweisbar. Ich habe dabei gefunden, dass es von Vorteil ist, wenn es sich nur um kleinste Spuren Brom handelt, die Mischung mit dem Reagens einige Zeit stehen zu lassen, bis auch sicher die Spur Brom in Freiheit gesetzt ist.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist so äusserst gross. Die Violettfärbung ist noch sichtbar mit 0,00001 *g* Kaliumbromid in 0,1 *ccm* Lösung, die mit 2 *ccm* 25-prozentiger Chromsäurelösung behandelt wurde.

Reines Baryumchlorid gibt gar keine Färbung, enthält es aber auch nur Spuren Bromid, so wird die Reaktion sofort ausgelöst. Nitrite verhindern die Reaktion, lassen sich jedoch leicht unschädlich machen, Rhodanate geben nur eine hellrote Färbung.

Behandelt man eine Mischung von Chlorid und Braunstein mit konzentrierter Schwefelsäure und leitet die entstehenden Dämpfe über einen mit Schiff'schem Reagens angefeuchteten Papierstreifen, so erhält man wohl eine leichte Violettfärbung, welche jedoch bald verschwindet. Enthält das Chlorid nur Spuren Bromid, so ist die Blauviolett-färbung viel intensiver und wird nur sehr langsam durch überschüssiges Chlor entfärbt. Ein durch Aldehyd violett gefärbtes Reagenspapier entfärbt sich sofort beim Eintauchen in Chlorwasser, während die Bromfärbung viel beständiger ist.

Ich habe eine bemerkenswerte Beobachtung über das Verhalten der Aldehyde zu dem Reagens gemacht, welche noch von keinem Forscher mitgeteilt wurde. Lässt man die Dämpfe von Äthyl- oder Formaldehyd in Mischung mit Luft über ein mit Schiff'schem Reagens

getränktes Papier streichen, so wird letzteres nicht gefärbt, auch nicht, wenn man die Luft durch eine alkoholische Aldehydlösung leitet. Eben so wenig färbt sich das Papier, wenn man es in einen Kolben hängt, der Aldehyddampf enthält, sondern nur dann, wenn man die Aldehydlösung durch Schütteln mit der Reagenslösung mischt. Das Reagens kann also unter Berücksichtigung dieses zuletzt beschriebenen Verhaltens gleichzeitig zum Nachweis von Aldehyd und Brom dienen.

Ich glaube, dass die von mir aufgefundene Farbenreaktion¹⁾ dazu berufen ist, den Nachweis der Anwesenheit oder der Abwesenheit von Brom in solchen Fällen zu liefern, wo bis jetzt noch Unsicherheit herrschte. So zum Beispiel, ob Brom im tierischen Organismus vorhanden ist, besonders da, wo Jod in grossen Mengen gefunden wird. Ausserdem kann sie benutzt werden zum Nachweis von Jod neben viel Brom, indem man letzteres durch das Reagens wegnimmt. Vielleicht kann sie auch zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Bromide neben viel Chlorid oder Jodid ausgearbeitet werden.

Den violetten Farbstoff, der sich bei der Reaktion von Schiff'schem Reagens mit Brom bildet, habe ich noch nicht erschöpfend studiert. Eine grössere Menge desselben wurde durch direkte Einwirkung von Bromwasser auf das Reagens hergestellt. Schüttelt man 50 *ccm* frisch bereitetes Bromwasser mit 100 *ccm* entfärbter Fuchsinlösung, so entsteht zunächst eine prachtvolle Violettfärbung, erst nach und nach scheidet sich der Farbstoff ab. Brom muss im Überschuss sein. Bei jeder Herstellung erhielt ich etwa 0,2 *g* Farbstoff, während in 100 *ccm* Reagens ungefähr 0,1 *g* Fuchsin enthalten sind. Aus 1 *g* Fuchsin, welches mit Bisulfit und Salzsäure entfärbt und auf 250 *ccm* aufgefüllt war, erhielt ich unter Anwendung von 450—500 *ccm* Bromwasser etwa 2 *g* Farbstoff. Zu bemerken ist, dass viel Brom nebenher mit der schwefligen Säure reagiert. Den gleichen Farbstoff erhielt ich auch mit einer Fuchsinlösung, die durch Einleiten von schwefliger Säure entfärbt war.

Der Farbstoff bildet ein mikrokristallinisches, metallisch glänzendes, violettes Pulver und ist fast unlöslich in Wasser und Äther, etwas

¹⁾ Denigès beschreibt in *Compt. rend.* **155**, 721 (14./10. 1912) ein Verfahren zum Nachweis von Brom mit entfärbtem Fuchsin, welches sich vollständig mit vorliegendem Verfahren deckt. Aus Gründen der Priorität sei an dieser Stelle darauf hingewiesen. (Bemerkung des Übersetzers.)

löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Absoluter Alkohol löst ihn, wenn auch langsam, wenn er auf Filtrierpapier erzeugt war, während der durch Aldehyd gebildete Farbstoff nicht gelöst wird. Chloroform dagegen löst beide.

Der Farbstoff enthält sehr viel Brom, löst sich orangefarbig in konzentrierter Schwefelsäure und gibt dann mit einem Körnchen Bichromat die gleiche Reaktion wie Strychnin (charakteristische, violette Streifen). Er löst sich nur langsam in Kalilauge und Salzsäure und entfärbt sich mit Zinkstaub und Ammoniak. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur färbt er sich irisierend goldgelb mit grünem Bronzeglanz, bei höherem Erhitzen grün, zum Schluss tritt Zersetzung ein. Er färbt Seide, Baumwolle und Wolle und kann deshalb eventuell in der Färberei benutzt werden. Möglicherweise ist er identisch mit der Bromverbindung, die Caro und Graebe durch Einwirkung von Brom auf Fuchsin erhielten, und welche nach Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 2. Auflage, 3. Band, S. 1091 angesprochen wurde als das Tetrabromderivat von der Formel $C_{20}H_{17}Br_4N_3O$.

Das von mir benutzte Schiff'sche Aldehydreagens wurde hergestellt durch Entfärben einer Fuchsinlösung (1 : 1000) ($C_{20}H_{24}N_3Cl \cdot 4 H_2O$) mit Natriumbisulfit und Salzsäure.

In einer zweiten Mitteilung werde ich den Beweis zu führen versuchen, dass die Reaktion zum Nachweis von Brom in den kleinsten Mengen bromhaltiger organischer Substanz benutzt werden kann.

Bei vorliegenden Untersuchungen wurde ich eifrigst von meiner Assistentin, Erl. Dr. Maria Chlothilde Bianchi unterstützt, welcher ich hiermit meinen Dank ausspreche.