

Zur Jolles'schen Bestimmung des Glycerins in wässrigen Lösungen.

Von
Dr. F. Filsinger.

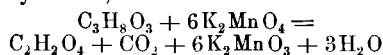
Im 22. Heft vom 15. November 1887 der „Zeitschrift für die chemische Industrie“ veröffentlicht A. Jolles zu Breslau eine Arbeit „Abänderung der Benedict-Zsigmondy'schen Glycerinbestimmung in Fetten und wässrigen Lösungen“, in welcher der Anwendung des Kaliummanganates statt des Permanganates das Wort geredet wird, hauptsächlich deshalb, weil die Resultate des Permanganatverfahrens bei der Prüfung der Verseifungsproducte von Ölen in Folge der Schwierigkeiten, mit denen die Reinigung des Methylalkohols vom Äthylalkohol verknüpft ist, weniger zufriedenstellend seien und zweitens, weil die Benedict-Zsigmondy'sche Glycerinbestimmung sehr viel Zeit in Anspruch nähme.

Da für mich jede Vereinfachung der Bestimmungsmethoden des Glycerins in Rohglycerinen und Seifenlaugen von Interesse ist, veranlasste ich Herrn Dr. Emil Fickert die Jolles'schen Versuche zu wiederholen.

Als Ausgangsmaterial diente ein aus Unterlaugen gewonnenes Rohglycerin, dessen Gehalt durch wiederholte Untersuchung nach der Permanganatmethode ermittelt war. Dasselbe bestand aus

74,8 Proc.	Glycerin
11,0	- Asche
14,2	- Wasser u. organ. Verunreinigungen (aus der Differenz).

3,0 g dieses völlig kalkfreien Glycerins wurden nach Abscheidung der Fettsäuren zu 0,25 l aufgefüllt und von der entstandenen Lösung zu den nachstehend erwähnten Versuchen je 25 cc (0,3 Substanz) verwendet. Die Ausführung geschah nach den von Jolles gemachten Angaben. Er empfiehlt zur Oxydation, die nach der Gleichung



vor sich gehen soll, eine Auflösung von 3 bis 4 g Kaliummanganat und 5 g Kaliumhydrat im Liter Wasser. Da nach dieser Gleichung theoretisch 0,3 g 100 proc. Glycerin 3,85 g 100 proc. Kaliummanganat ge-

brauchen, so wurde, um die sich daraus ergebende enorme Flüssigkeitsmenge zu vermeiden, die Verdünnung des Glycerins nach Zusatz von 5 g Kaliumhydrat, wie bei Benedict und Zsigmondy, auf ungefähr 0,75 l bewirkt und in diese Lösung für

Versuch 1 8 g des Kaliummanganates portionenweise unter häufigem Schütteln eingetragen. Die dabei auftretenden Farbenerrscheinungen gestatteten durchaus keinen Schluss auf den Fortgang der Oxydation, und selbst nach 3 Stunden zeigte die Flüssigkeit keinerlei Neigung zum Absetzen. Sie wurde aufgeköcht, wobei Entfärbung und Klärung eintraten, vom Niederschlage abfiltrirt, derselbe ausgewaschen, das Filtrat essigsauer gemacht, durch Abdampfen concentrirt und die Oxalsäure durch Chlorcalciumlösung gefällt. Der gewaschene oxalsaurer Kalk wurde in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach bekannter Methode mittels $\frac{1}{5}$ norm. Chamaeleonlösung titrirt. Verbraucht 6,4 cc Chamael. = 19,5 Proc. Glycerin.

Versuch 2 fand in derselben Weise statt, nur wurde die Flüssigkeit nicht durch Aufkochen, sondern durch einen kleinen Zusatz von Natriumsulfit entfärbt. Verbraucht 5,2 cc Chamael. = 15,9 Proc. Glycerin.

Versuch 3. Ausführung wie unter 1 beschrieben, nur dass statt 8 g des Kaliummanganates 15 g genommen wurden. Verbraucht 21,5 cc Chamael. = 65,9 Proc. Glycerin.

Da hiernach bei 1 und 2 offenbar eine ungenügende Menge des Oxydationsmittels zur Verwendung gelangt war, so schritt man zunächst zur Gehaltsermittlung des aus der von Jolles angegebenen Quelle bezogenen Manganates, löste 10 g desselben zum halben Liter auf und leitete in die Flüssigkeit mehrere Stunden einen lebhaften Strom von Kohlendioxyd, wodurch das Kaliummanganat nach der Formel

$3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{K}_2\text{CO}_3$ in Kaliumpermanganat übergeführt wurde. Durch Titration mittels Oxalsäure ergab sich ein Gehalt von 27,78 Proc. K_2MnO_4 , so dass also ungefähr 14 g des Präparates zur Oxydation der angewendeten Glycerinmenge ausreichen sollten, welche Menge bei Versuch 3 bereits reichlich vorhanden war. Trotzdem verwendete man für

Versuch 4 unter den erwähnten sonstigen Verhältnissen 20 g Manganat. Verbraucht 21,7 cc Chamael. = 66,5 Proc. Glycerin.

Um nun auch noch zu erfahren, welchen Einfluss eine längere Zeit der Einwirkung auf den Oxydationsverlauf ausüben könnte, wurden bei

Versuch 5 20 g Manganat verwendet und die dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit zweimal 24 Stunden unter öfterem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur belassen. Verbraucht 20,7 cc Chamael. = 63,5 Proc. Glycerin.

Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, dass von einem Ersatz des Kaliumpermanganates durch das Manganat bei der Glycerinbestimmung von Benedict und Zsigmondy, wenigstens unter den von Jolles angegebenen Bedingungen, nicht die Rede sein kann.

Dresden, Februar 1888.

Über Cyantitanstickstoff der Hohofensauen.

Von

C. Reinhardt.

Cyantitanstickstoff war mir bisher nur eine aus Büchern bekannte Verbindung, trotzdem ich eifrig die Hohofensauen verschiedener Hüttenwerke durchsuchte. Ganz durch Zufall glückte es mir aber, kürzlich in einer verwitterten aus dem Jahre 1871 stammenden Hohofensau nicht unbedeutende Mengen Cyantitanstickstoff zu entdecken, welcher letzteres bei der vorgenommenen Sprengung mit Dynamit zum Vorschein kam.

Die Gewinnung grösserer Mengen von dem die interessante Verbindung enthaltenden Material in Gestalt kleiner Stückchen wäre in Folge der Festigkeit des Materials eine sehr kostspielige und mühevoll Arbeit gewesen, welche durchzuführen ich leider nicht in der Lage war, und so wanderten denn zu meinem grossen Leidwesen die viele Centner schweren Saustücke — in den Hohofen. Etwa 2 k von dem Material habe ich zu retten vermocht, und diente mir dasselbe theilweise zur Reingewinnung der Titanverbindung.

Der ursprüngliche Entdecker des Cyantitanstickstoffs war bekanntlich Friedr. Wöhler. Über diese Verbindung finden sich in der Literatur verschiedene Angaben¹⁾.

¹⁾ Perey-Wedding: Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. 1864. S. 218; O. Dammer: Chemisches Handwörterbuch, 1876 — während in

Über das selbst gewonnene Material kann ich vorläufig theils bekannte, theils ergänzende Angaben machen.

Cyantitanstickstoff besitzt eine kupferrothe metallisch glänzende Farbe, welche beim Verreiben im Achatmörser in Dunkelroth mit bronzartigem Schimmer übergeht. Die Strichfarbe ist schwarzbraun von mattem Aussehen. Die Verbindung ist hart und spröde, sie behält auf einer Glasplatte mit einem Glaspistill zerdrückt, bei auffallendem Licht betrachtet ihre Farbe und ihren Metallglanz, selbst wenn die einzelnen Theilchen mikroskopische Kleinheit erlangt haben. Cyantitanstickstoff krystallisirt regulär und zwar in Form des Hexaëders. Die Kante des grössten Würfels, den ich fand, mass etwa 0,75 mm. Ob diese Titanverbindung auch amorph vorkommt, vermag ich mit Bestimmtheit noch nicht anzugeben. Es will mir scheinen, dass die für amorph gehaltenen Bruchstücke aus ineinander verwachsenen oder aus stark beschädigten (in Folge der Sprödigkeit, beim Zerschlagen der Stücke) Krystallen bestehen.

Ich hoffe durch Herstellen von Dünnschliffen und mikroskopische Untersuchung derselben einigen Aufschluss darüber zu erhalten.

Bezüglich des Vorkommens sei bemerkt, dass Cyantitanstickstoff nie in dem in der Sau enthaltenen metallischen Eisen selbst, sondern dass es nur in mehr oder weniger zerklüfteten, stark mit metallischem Eisen durchzogenen schlackenartigen Partien anzutreffen ist.

Für die Reingewinnung der Kryställchen selbst halte ich folgendes Verfahren für zweckmässig. Nach einem gröblichen Zerstampfen des Materials auf einer gusseisernen Platte folgt eine Zerkleinerung im sog. Diamantmörser (Repert. 1887 Nr. 49) und nachheriges Absieben durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite. Das metallische Eisen ist nach 3 bis 4 maligem Durchstampfen und Absieben von der den Cyantitanstickstoff enthaltenden Schlacke ziemlich vollständig befreit und kann weggeworfen werden. Das abgesiebte Material wird hierauf durch ein Sieb von 30 Maschen auf 1 cm Länge getrieben, wobei das Zurückgebliebene ebenfalls 3 bis 4 mal durchgestampft und abgesiebt wird. Das auf diese Weise gewonnene feine Pulver wird nun auf nassem Wege wie folgt verarbeitet.

den folgenden Werken die Verbindung nur erwähnt ist. Wedding: Grundriss der Eisenhüttenkunde. 1880. S. 11; Bruno Karl: Eisenhüttenkunde. 1875. S. 23. Gorup-Besanez: Anorg. Chemie. 1876. S. 599; R. Fresenius: Qual. chem. Analyse. 1874. S. 132.