

Bei dem verbesserten Apparate erscheint der besprochene Übelstand beseitigt, da die einzelnen Theile des Auslaugeapparates in einander geschliffen sind, und durch passende Zusammenstellung der möglichst günstige Erfolg erzielt wird.

Der Apparat ist etwa 70 cm lang; die Kühlung der Dämpfe wird mittels Schlangenrohr bewirkt, was bekanntlich nur ein Vortheil ist. Bei e sind die Theile eingeschliffen (Fig. 18).

Handelt es sich nicht darum, gewogene Niederschläge u. dgl. auszulaugen, sondern nur darum, Auszüge gewisser Stoffe zu erhalten, so kann man sich mit Vortheil des in Fig. 19 abgebildeten Apparates, der dem Wesen nach aus einem Kolben mit eingeschliffenem Schlangenkühler besteht, bedienen.

Die Probe wird in ein kleines doppelt genähtes Leinensäckchen gebracht, welches vorher gut mit verdünnter Kalilauge, Wasser, sehr verdünnter Schwefelsäure, abermals mit destillirtem Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther ausgekocht wurde. Das Säckchen wird mit einem Faden zugebunden und mit demselben oder mit einem Platindrahte an dem ringförmigen Wulst c (Fig. 19) des Abtropfrohres befestigt, hierauf wird der Kühler in den Hals des Kolbens eingefügt und erwärmt, wobei das verflüssigte Lösungsmittel ununterbrochen auf das Säckchen tropft.

Es sind also alle Korkverbindungen vermieden, die Kühlung der Dämpfe ist die möglichst beste, die Apparate sind zufolge ihrer geringen Grösse recht handlich. Die Verluste an Lösungsmitteln durch die Dichtungen an den Einschleifstellen sind unbedeutend³⁾.

Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl.
Wien, am 21. December 1888.

Über die Gewichtsbestimmung des Glycerins durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

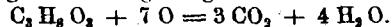
Von
H. Grünwald.

Das neue Verfahren zur Bestimmung des Glycerins von V. Planchon (Z. 1888 S. 499) gründet sich auf die vollständige Oxydation

³⁾ Die Apparate, sowie etwaige Ersatzstücke sind in guter Ausführung von dem Glaskünstler C. Woynaček, Wien, VII. Westbahnstrasse No. 3 zu beziehen.

des Glycerins durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung zu Kohlensäure. Planchon sagt bezüglich der Einrichtung des von ihm angewendeten Apparates nur, dass derselbe aus einer Reihe von Behältern besteht, welche zur Entfernung des beim Erhitzen der sauren Flüssigkeit entwickelten Wasserdampfes dienen, sowie einer Reihe von Gefässen, in welchen die ausgetriebene Kohlensäure durch Natronkalk gebunden und als dann gewogen wird.

Bei der Prüfung dieses Verfahrens fand ich, dass man nach demselben allerdings gute Resultate erzielt, und dass die Oxydation des Glycerins mit Permanganat in saurer Lösung vollständig ist gemäss der Gleichung:



Indessen ergab sich aus einer grossen Anzahl von Versuchen, dass der zur Absorption der Kohlensäure von Planchon empfohlene Natronkalk nicht geeignet war, und ich gelangte erst dann zu brauchbaren Resultaten, als ich statt desselben Kalilauge anwendete, welche sich in einem Liebig'schen Kugelapparat befand. Zur Zurückhaltung des Wassers diente ein mit Chlorcalciumstücken gefüllter Thurm, an welches noch eine Chlorcalciumröhre angefügt war. Die Erhitzung des sauren Gemisches geschah in einem Rundkolben auf dem Drahtnetz mit mässiger Flamme. Wie auch Planchon bemerkte, war die hierbei auftretende Kohlensäureentwicklung ruhig und gleichmässig. Die Dauer eines jeden Versuches betrug etwa 1 Stunde, so dass das Verfahren wegen der schnellen und leichten Ausführbarkeit namentlich für praktische Zwecke Beachtung verdient. Die Resultate von 12 Analysen, welche ich ausgeführt habe, theile ich in Folgendem mit, um die Genauigkeit der Methode erkennen zu lassen:

Angewandte Menge Glycerin*) g	Gefundene Menge Kohlensäure g	Entsprechende Menge Glycerin g	Differenz Proc.
0,2538	0,3703	0,2581	+ 1,69
0,3411	0,4803	0,3348	- 1,85
0,3550	0,5001	0,3486	- 1,80
0,3550	0,5195	0,3621	+ 2,00
0,3550	0,5019	0,3498	- 1,46
0,4775	0,6732	0,4692	- 1,74
0,4775	0,6701	0,4670	- 2,20
0,4775	0,7020	0,4893	+ 2,47
0,5457	0,7899	0,5498	+ 0,79
0,5457	0,7805	0,5440	- 0,31
0,6821	0,9632	0,6713	- 1,58
1,4199	2,0005	1,3943	- 1,80

*) Das zur Herstellung der wässerigen Glycerinlösungen von bestimmtem Gehalt verwendete wasserfreie Glycerin war aus krystallisiertem Glycerin bereitet.

In einer demnächst zu veröffentlichten Arbeit gedenke ich die von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuche ausführlich mitzutheilen und eine genauere Beschreibung des angewendeten Apparates zu geben.

Zur Untersuchung von Harzen.

Die Litteratur über die Untersuchung von Harzen ist bis jetzt nicht gross. Die Handbücher der technisch-chemischen Untersuchungsverfahren von Bolley, Böckmann u. A. erwähnen dieselbe überhaupt nicht (vgl. Z. 1888 S. 49). Bei den Angaben von Sacc (Jahresb. 1869 S. 658), J. Wiesner¹⁾ und Hirschsohn (Chem. C. 1877 S. 182) sind die chemischen Eigenschaften der Harze wenig berücksichtigt. Erst Kremel (Jahresb. 1886 S. 443) bestimmte von einigen Harzen die Säurezahl durch Neutralisiren mit alkoholischer Kalilauge und die Esterzahl, entsprechend dem von Köttstorfer'schen Verfahren für Butteruntersuchung (Jahresb. 1879 S. 949).

Die vollständigste Untersuchung über die Ausmittlung der Harze haben M. v. Schmid und F. Erban (Sitzb. d. Wiener Ak. Nov. 1886) ausgeführt.

Bestimmt wurde

1. Die Säurezahl, d. i. die Menge Ätzkali, in Milligrammen ausgedrückt, welche ein Gramm Harz in alkoholischer Lösung zur Absättigung braucht.

2. Die Köttstorfer'sche Zahl, d. i. die in Milligrammen ausgedrückte Menge Ätzkali, welche von 1 g Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird.

3. Die Hübl'sche Jodzahl, d. i. die in Procenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag.

Zur Bestimmung der Säurezahl bringt man 1 g des feingepulverten Harzes in einen weithalsigen Kolben und kocht mit 95 proc. Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler. Findet eine vollständige Auflösung statt, so wird die heiße Lösung mit 5 cc Phenolphthalein versetzt und mit Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung titriert. Da der Titer der Lauge auf Ätzkali gestellt ist, so gibt er, mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcent. multiplizirt, sofort die Menge des gebundenen Alkalis.

Enthält das Harz fremde Einschlüsse, so filtrirt man bei den in Alkohol völlig löslichen Harzen die heiße Lösung durch

ein gewogenes Filter, wäscht den Rückstand mit heissem Alkohol, trocknet ihn bei 100° und bringt sein Gewicht von dem der Probe in Abzug. Die in Alkohol schwer- oder unlösliche Harze löst man in Terpentinöl, filtrirt, wiegt den Rückstand und untersucht die Lösung nach S. 36.

Schwierigkeiten ergeben sich bei der Ermittlung der Säurezahl nur dann, wenn die Lösung des Harzes dunkel gefärbt ist, wie bei Schellack und Storax; ganz unmöglich ist eine Titirung bei Drachenblut.

Zur Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl kocht man 1 g Harz mit 25 cc alkoholischer Kalilauge 5 bis 15 Minuten am Rückflusskühler, verdünnt mit 100 cc Alkohol, erhitzt nochmal zum Sieden und titriert den Alkaliüberschuss mit Salzsäure und Phenolphthalein zurück.

Zur Ermittlung der Jodzahl löst man 1 g Harz in 50 cc heissem Alkohol, lässt erkalten und versetzt mit 25 cc Jodlösung. Tritt bald Entfärbung ein, so fügt man neuerdings Jodlösung zu, bis das Gemisch nach längerem Stehen deutlich rothbraun gefärbt bleibt. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der Jodüberschuss zurücktitriert. Zunächst wird so viel Jodkaliumlösung zugefügt, dass beim Verdünnen mit Wasser sich weder Jod noch Quecksilberjodid ausscheidet; einen allzugrossen Überschuss vermeide man. Hat man mit der 5- bis 6fachen Menge Wasser verdünnt und sich nur das Harz in Flocken abgeschieden, so versetzt man mit Stärkekleister und titriert mit Natriumhyposulfit auf farblos. Die anfangs grüne oder schwärzliche Farbe der Lösung wird später violett und schlägt schliesslich durch einen blauen oder röthlichen Übergangston in farblos um. War zu viel Jodkalium zugegen, so tritt an Stelle der blauen Reaction eine entschieden rothe Färbung auf, deren Übergang in farblos weniger scharf ist. Das meist obenauf schwimmende, gelb bis braun gefärbte Harz beeinträchtigt im Allgemeinen nicht die Schärfe des Farbenwechsels; nur bei Drachenblut bleibt die Flüssigkeit ziegelrot, bei Gummigutt blassgrün.

Gleichzeitig mit der Titirung der Probe ermittelt man den Gehalt der Jodlösung. Man erfährt hieraus die Menge Jod, welche zu Beginn der Arbeit in der zum Versuch verwendeten Menge derselben vorhanden war. Die Differenz beider Bestimmungen liefert, in Procenten ausgedrückt, die Jodzahl. (Jahresb. 1884 S. 1167; 1887 S. 1199.)

Die folgende Tabelle enthält die Säurezahlen, Köttstorfer'schen- und Jodzahlen der wichtigsten technisch verwendeten Harze.

¹⁾ J. Wiesner: Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame (Erlangen 1869).