

Aus den Versuchen geht klar hervor, dass Unterschiede beim Einstellen von Ammoniaknormallaugen auf Normalsäuren, gleichviel in welcher Weise man titriert, und ob man Lackmus oder Methylorange als Indicator anwendet, nicht auftreten, sobald man nur dafür sorgt, dass keine Ammoniakverluste eintreten können. Schnelle Titration der Ammoniaklösung und die Anwendung eines entsprechenden Kolbens mit nicht zu weiter Öffnung schützen schon hinreichend vor Verflüchtigung von Ammoniak. Wenn man einen Erlenmeyer'schen Kolben von 200 cc Inhalt mit 20 cc Halbnormal-Ammoniak eine Stunde stehen lässt und dann titriert, so braucht man zur Sättigung noch immer 9,8 bis 9,9 cc Normalsäure.

Im Anschlusse hieran sei es mir gestattet, folgende Verhaltungsmaassregeln für die Anwendung von Ammoniaknormallaugen zu geben:

1. Man wende nie stärkere Ammoniaklösungen an als höchstens halbnormale. Je verdünnter man die Lösung wählen kann, desto sicherer wird man mit ihr arbeiten.
2. Man titre stets so, dass man die Ammoniaklösung aus einer Bürette der sauren, in einem geeigneten Kolben befindlichen Flüssigkeit zutropfelt.
3. Man schüttle die in Flaschen aufbewahrte Ammoniaklösung vor Gebrauch stets um.
4. Man bewahre die Ammoniaknormallösungen in wohlverschlossenen Flaschen auf, aus welchen sie (bei Vermeidung langer Gummischlauchverbindungen) in Büretten übergeführt werden können, ohne mit der Aussenluft in Berührung zu kommen. Allen Anforderungen entspricht am meisten der Knöflersche Titrirapparat²⁾, den ich als besonders geeignet empfehle.
5. Man titre mit Ammoniaklösungen nie heiße Flüssigkeiten.

Ist man in der Lage, gewissenhaft alle diese Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, so hat man in den Ammoniaknormallaugen Titrirflüssigkeiten, welche sich vor den Normal-Kali- und Natronlaugen durch leichtere Bereitungsweise und bequemere Handhabung auszeichnen, ohne ihnen in Genauigkeit der Titrationen nachzustehen.

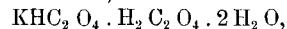
²⁾ Ein dem Knöfler'schen ganz ähnlicher Apparat wurde bereits früher von Fr. Larssen beschrieben. (Z. anal. 1887 S. 333.)

Zur Kenntniss des Natriumcarbonates.

Von

Dr. Richard Kissling.

Das Natriumcarbonat wird in der Alkalimetrie noch immer vielfach als Urmaass zur Ermittelung des Wirkungswertes der Säurelösungen benutzt, wiewohl die Einstellung der Alkalilösungen mittels des sog. Kaliumtetroxalats,



dessen Reinheit ja durch einfaches Glühen und Wägen des erhaltenen Kaliumcarbonates jederzeit leicht zu prüfen ist, weit bequemer erscheint. Ich habe, um sicher zu gehen, den Wirkungswert meiner alkalimetrischen Lösungen häufig sowohl mit Natriumcarbonat, als auch mit Kaliumtetroxalat ermittelt, bin dabei aber wiederholt durch erhebliche, nicht ohne weiteres erklärbare Differenzen sehr unliebsam überrascht worden, und zwar wurde der Wirkungswert mittels Kaliumtetroxalat stets höher gefunden, als mit Natriumcarbonat. Dieser Sachverhalt legte die Vermuthung nahe, dass das Natriumcarbonat natriumhydrathaltig sei, trotzdem es von mir durch Erhitzen von Natrium bicarbonic. puriss. bereitet worden war; und diese Vermuthung hat sich denn auch bestätigt.

So viel mir bekannt, wird das zu dem in Rede stehenden Zweck zu verwendende Natriumcarbonat, um es völlig wasserfrei zu machen, meistens schwach geeglüht oder doch im Platintiegel über freier Flamme erhitzt. Fresenius schreibt bei der Gewichtsbestimmung des Natriums als Carbonat gradezu mässiges Glühen vor und sagt, dass das wasserfreie Natriumcarbonat „bei mässigem Glühen bis zum beginnenden Schmelzen kaum, bei längerem Schmelzen aber erheblich an Gewicht abnehme“.

Ich bin nun bei meinen diesbezüglichen Versuchen zu folgenden Ergebnissen gelangt. Das als Ausgangsmaterial benutzte Mononatriumcarbonat besass folgende Zusammensetzung:

halbgeb. Kohlensäureanh.	24,0	Proc.
Wasser	11,6	-
Natriumcarbonat	64,4	-

Der Formel NaHCO_3 entspricht folgende procentische Zusammensetzung:

halbgeb. Kohlensäureanh.	26,175	Proc.
Wasser	10,711	-
Natriumcarbonat	63,114	-

Von diesem Mononatriumcarbonat, welches weder beim Stehen in staubfreier Zimmerluft, noch beim längeren Verweilen in

von Wasserdampf und Kohlensäure völlig befreiter Luft eine Gewichtsabnahme erfuhr, wurden nun 6,170 g im Uhrglase einer langsam ansteigenden Erhitzung im Trockenschrank unterworfen. Bis 60° fand keine, bis 70° eine nur sehr geringe Gewichtsverminderung statt. Bei der Erhitzung auf 90° war die Gewichtsabnahme schon sehr erheblich, und durch weitere Steigerung der Temperatur auf 125° liess sich sämtliche halbgebundene Kohlensäure austreiben. Es hinterblieben 3,982 g = 64,54 Proc. Das so erhaltene Natriumcarbonat, welches sich als völlig frei von Natriumhydrat erwies, wurde nun auf 200° erhitzt, wobei es jedoch keine weitere Gewichtsabnahme erfuhr. Als jedoch schliesslich die Temperatur auf etwa 400° gesteigert wurde, fand eine Gewichtsverminderung um 0,02 g = 0,33 Proc. statt, und der nun noch 64,21 Proc. vom angewandten Mononatriumcarbonat betragende erheblich zusammengesinterte Rückstand gab mit Chlorammonium hältiger Quecksilberjodid - Jodkalium - Lösung eine ziemlich starke Natriumhydrat-Reaktion.

Entsprechende Ergebnisse wurden beim Erhitzen des Mononatriumcarbonates im Platinriegel erhalten, wie folgende Zusammenstellung derselben ersehen lässt.

Die Gewichtsabnahmen betrugen in Proc.:

1. Beim Erhitzen des Tiegels im Trockenschrank auf 150°

a) 35,5 b) 35,6 c) 35,68 d) 35,63.

Die Rückstände gaben keine Natriumhydrat-Reaktion.

2. Beim Erhitzen des Tiegels in der Weise, dass derselbe in einen geräumigen Porzellantiegel gestellt und dieser letztere der vollen Flamme des Muencke'schen Brenners ausgesetzt wurde, wobei starke Sinterung des Tiegelinhals eintrat

a) 35,7 b) 35,8 c) 35,95 d) 35,9.

Die Rückst. gaben deutliche Natriumhydrat-Reaktion.

3. Beim directen Erhitzen des Platintiegels in der Flamme des Muencke'schen Brenners, wobei der Tiegelinhalt leichtflüssig wurde.

a) — b) — c) 36,20 d) 36,27.

Die Rückstände gaben starke Natriumhydrat-Reaktion.

Wie aus den vorstehenden Versuchen ersichtlich, gibt das Mononatriumcarbonat schon bei einer Temperatur von 120 bis 130° die sog. halbgebundene Kohlensäure nebst dem meistens vorhandenen überschüssigen Wasser vollständig ab. Das rückständige Natriumcarbonat aber verliert schon bei etwa 400° etwas Kohlensäure; beim Schmelzen desselben findet eine erhebliche Bildung von Natriumoxyd statt.

W. Dittmar, welcher über das Verhalten der Alkalicarbonate bei hohen Temperaturen eingehende Versuche angestellt hat, macht den Vorschlag (J. Ch. Ind. 7 S. 730),

das zur Titereinstellung zu benutzende Natriumcarbonat im Kohlensäurestrom zu schmelzen, da hierdurch die Bildung von Natriumoxyd vermieden werde. Den oben mitgetheilten Ergebnissen zufolge und nach meinen vergleichenden titrimetrischen Versuchen mit Kaliumtetraoxalat einerseits und dem in der angegebenen Weise hergestellten Natriumcarbonat anderseits genügt es, das Mononatriumcarbonat einfach im Trockenkasten auf 150° zu erhitzen, um das Wasser und die halbgebundene Kohlensäure vollständig auszutreiben.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass es den Anschein hat, als entspreche bei höheren Temperaturen einem bestimmten Hitzegrad auch ein bestimmter Gehalt des Natriumcarbonats an Natriumoxyd. Erhitzt man z. B. das auf 150° erwärmte Natriumcarbonat wesentlich höher, so dass Sinterung eintritt, so wird alsbald eine geringe Menge Kohlensäure ausgetrieben, und es findet alsdann, sofern die Temperatur keine Steigerung erfährt, auch bei lange fortgesetztem Erhitzen keine weitere Gewichtsverminderung mehr statt. Das gleiche Verhalten zeigt sich beim Schmelzen des Natriumcarbonates, wenn nur dafür gesorgt wird, dass keine Dämpfe von Natriumcarbonat oder -Hydrat aus dem Tiegel entweichen. Beschränkt man die Erhitzung möglichst auf den unteren Theil des Platintiegels, so findet am Rande und besonders am Deckel vollständige Condensation der Natrondämpfe statt.

Im Anschluss an das Vorige möchte ich noch einige Bemerkungen machen über das von Dobbin (S. 75 d. Z.) empfohlene Reagens auf Alkalihydrat in Gegenwart von Alkalicarbonaten, welches auch mir gute Dienste geleistet hat. Doch bedürfen die Angaben Dobbin's in manchen Punkten der Berichtigung und Ergänzung. Die Lösung des Doppelsalzes Kaliumquecksilberjodid $Hg J_2 \cdot 2 K J$ gibt bekanntlich nur dann mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen einen Niederschlag von Mercuraminjodür, wenn überschüssiges Alkalihydrat vorhanden ist. Schon Dobbin hat darauf aufmerksam gemacht, dass in einer mit Chlorammonium versetzten Kaliumquecksilberjodidlösung durch Natronhydrat nicht eher ein bleibender Niederschlag hervorgerufen wird, als bis eine dem vorhandenen Chlorammon äquivalente Menge desselben zugesetzt worden ist. Von Natriumhydrat freies Natriumcarbonat gibt unter diesen Bedingungen überhaupt keinen Niederschlag. Es würde sich also auf dieses Verhalten eine sehr einfache maassanalytische Methode zur Bestimmung von Alkalihydrat neben Alkalicarbonat grün-

den lassen, und in der That lässt die Schärfe der Reaction nichts zu wünschen übrig, wenn viel Alkalihydrat neben wenig Carbonat vorhanden ist. Befindet sich dagegen das Alkalicarbonat im Überschuss, so fallen die Bestimmungen ungenau aus, da in diesem Falle die Reaction schon eintritt, ehe die dem vorhandenen Chlorammon äquivalente Menge Alkalihydrat zugesetzt worden ist, wie die folgenden Versuchsergebnisse erkennen lassen:

Bei Verwendung von je 100 cc einer verdünnten (2g Hg J₂.2KJ im l enthaltenden) Kaliumquecksilberjodidlösung erforderten 10 cc Chlorammoniumlösung (enthaltend 0,3547 g NH₄ Cl) im Mittel 10,00cc Natronlösung (enthaltend 20,58 g Na₂O im l)

und zwar a) 10,10 cc Natronlösung
 b) 10,00 - -
 c) 10,00 - -
 d) 9,95 - -
 e) 10,00 - -

Unter gleichen Verhältnissen erforderten 10 cc Chlorammoniumlösung

bei Zusatz von 0,15 g Natriumcarb.	10 cc Natronl.
- - 0,30 - -	9,7 - -
- - 0,40 - -	9,2 - -
- - 0,60 - -	9,2 - -
- - 1,00 - -	8,8 - -
- - 1,00 - -	8,7 - -

Hier nach kann man also geringe Mengen Alkalihydrat neben viel Alkalicarbonat mittels der im Vorstehenden besprochenen Methode nicht quantitativ bestimmen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass es bei der qualitativen Prüfung auf Alkalihydrat zweckmässiger ist, der Kaliumquecksilberjodidlösung eine Spur Ammoniak zuzusetzen, als nach Dobbin eine Spur Chlorammonium hinzuzufügen. Sind grössere Mengen freies Ammoniak vorhanden, so erhält man natürlich auch mit Alkalicarbonat einen Niederschlag von Mercuraminjodür, da alsdann eine Umsetzung von Ammoniak und Alkalicarbonat in Ammoncarbonat und Alkalihydrat, wenn auch in geringem Umfange erfolgt. Übrigens ist es auch nicht ratsam, die Kaliumquecksilberjodidlösung so zu bereiten, dass man, wie Dobbin angibt, zu der Quecksilberchloridlösung Jodkaliumlösung fügt, bis der Niederschlag grade wieder gelöst ist, sondern man verfährt richtiger umgekehrt, tröpfelt also von der ersten Lösung zur letzteren, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und giesst von diesem ab oder filtrirt. Es darf nämlich auch kein Jodkalium im Überschuss vorhanden sein, da dieses gleichfalls lösend auf Mercuraminjodür wirkt.

Über das Palmkernöl und dessen Zusammensetzung.

Von
 Eduard Valenta.

Die Samen von *Elaeis guineensis* und *Elaeis melanococca*, aus deren gelbem Fruchtfleische das Palmöl gewonnen wird, enthalten die verschieden gestalteten braunen, häufig geaderten Kerne, welche beim Pressen oder Ausziehen mit den gebräuchlichen Extractionsmitteln das heute vielfach in der Seifenindustrie verwendete Palmkernöl liefern. In früheren Zeiten wurden die Kerne ganz weggeworfen, später gewannen die Neger der Mombattuländer daraus ein sehr unreines öliges Fett, indem sie die Samenschalen zerschlugen, die Kerne in irdene Krüge füllten, welche sie in die Erde eingruben und darüber ein Feuer anmachten, wodurch ein Theil des Fettes ausgeschmolzen wurde¹⁾). Später wurden die Samen nach Europa gebracht und hier in zahlreichen grossen, eigens zu diesem Zwecke eingerichteten Fabriken verarbeitet. Heute verschifft man nur mehr die reinen Palmkerne. Die Ölgewinnung geschieht durch Vermahlen und Pressen oder Extrahiren des so erhaltenen Palmkernmehles. Die Ölkuchen, wie sie beim Pressen gewonnen werden, enthalten noch etwa 10 Proc. Fett; dieselben werden häufig noch dem Extractionsverfahren unterworfen, wodurch ihr Fettgehalt auf 1 Proc. herabgedrückt wird. Das entölte Palmkernmehl enthält bedeutende Mengen von Proteinstoffen, die Asche Phosphorsäure und Kali. Die Palmkerne zeigen je nach der Abstammung einen sehr verschiedenen Ölgehalt; derselbe schwankt nach den Angaben Schädler's je nach der Herkunft der Kerne zwischen 40 und 62 Proc. Aber selbst bei Kernen gleicher Herkunft finden Schwankungen im Ölgehalte statt, — so wurden von mir vor mehreren Jahren 2 Partien sogenannter Sherbrokerne untersucht, deren Ölgehalt 43 bis 48 Proc. betrug.

Das rohe Palmkernöl wird häufig, da es beträchtliche Mengen von Eiweissstoffen und Pflanzenschleim enthält, einem Reinigungsprozesse unterzogen, wobei man ein gelblich gefärbtes, frisch nicht unangenehm riechendes Product erhält, welches eine schmalzartige Consistenz besitzt und in seinem Verhalten gegen Alkalien u. s. w. vielfach an Cocosnussöl erinnert, dem es auch in der Zusammensetzung, wie wir später sehen werden, nahe

¹⁾ Siehe J. Wiesner, Rohstofflehre.