

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 23.

Zur Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs mittels Aluminium.

Von

A. Stutzer (Bonn).

Seit einer Reihe von Jahren bedienen wir uns bei Salpeteranalysen des Aluminiums, um den Nitrat-Stickstoff (bei Gegenwart von Lauge) in Ammoniak überzuführen. Das Verfahren bietet den grossen Vortheil, dass man eine gute Durchschnittsprobe zur Analyse verwenden kann, ferner dass die Ausführung der Bestimmung eine sehr geringe Aufsicht erfordert. Unser Vorrath an Aluminium war vor einigen Wochen fast verbraucht und wurden auffälliger Weise bei Benutzung eines neuen, sehr schön aussehenden Aluminiums ganz falsche Resultate erhalten. Auch zeigten Controllversuche unter einander keine Übereinstimmung. Das neue Aluminium löste sich, auch bei Anwendung reichlicher Mengen von Lauge, nur sehr schwer, während früher die Auflösung mit dünner Lauge viel schneller erfolgte. Bisher hatten wir ein Aluminium gebraucht, welches nach dem alten Verfahren mittels Natrium hergestellt war, während einige neuere Fabriken bekanntlich ohne Natrium arbeiten. Das verschiedene Fabrikationsverfahren des Aluminiums bedingt nach unserer Ansicht den Unterschied im Verhalten des Metalls gegen Lauge, und erklären wir uns den Sachverhalt dadurch, dass bei der alten Fabrikation vielleicht ganz geringe Mengen von Natrium mit dem Aluminium legirt waren. Das gleichmässig darin vertheilte Natrium bewirkt vermutlich die schnellere Lösung des Metalls durch Lauge. Der Gehalt der alten Waare an reinem Aluminium-Metall differirte von demjenigen der neuen um weniger als 1 Proc. und dürfte demnach die Menge des etwa beigemengten Natriums nur eine minimale sein, zumal das Metall auch durch Kohle u. dgl. verunreinigt war¹⁾.

Diejenigen Fachgenossen, welche des Aluminiums bei Salpeteranalysen sich bedienen, machen wir auf die verschiedene Wir-

¹⁾ Sollte nicht auch der Siliciumgehalt mancher Aluminiumsorten von Einfluss sein? F.

kung dieses Metalls aufmerksam. Uns ist es gelungen, von der Aluminium- und Magnesium-Fabrik zu Hemelingen bei Bremen einen für mehrere Jahre reichenden Vorrath an Aluminiumblech (0,5 mm stark) zu erwerben, welches vollständig brauchbar ist, und führen wir die Salpeteranalyse in folgender Weise aus: 10 g Salpeter werden mit Wasser zum Liter gelöst, von dieser Lösung 50 cc in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht, mit 100 cc Wasser und 20 bis höchstens 25 cc Natronlauge (32° Bé.) gemischt und 2 bis 3 g Aluminiumblech hinzugefügt. Man lässt die Mischung über Nacht stehen und destillirt am folgenden Morgen das entstandene Ammoniak ab. Wegen der fortwährend stattfindenden Entwicklung von Wasserstoff muss man die Spalte des Destillationsrohrs sofort nach dem Hinzufügen von Aluminium zu der alkalischen Flüssigkeit in die vorgelegte Schwefelsäure eintauchen, um zu verhüten, dass mit dem Wasserstoff nicht absorbirtes Ammoniak entweichen kann.

Über eine Methode zur Titrirung von Kobalt.

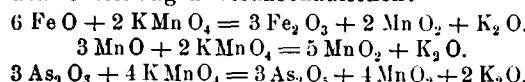
Von

Dr. M. A. von Reis und F. Wiggert.

Beim Studiren der Wolffschen Methode zur Mangantitrirung wurde es nothwendig, das Verhalten anderer Metalloxyde gegen Zinkoxyd und Permanganat zu untersuchen. Wir fanden dabei unter Anderem, dass Kobaltoxyd in Gegenwart von Zinkoxyd sich durch Permanganat oxydiren liess, und dass die Oxydation unter gewissen Umständen gleichmässig von statthen ging. Hiernach war zu vermuthen, dass Kobalt sich wie Mangan titriren lasse, was sich auch in der Folge bestätigte.

Wenn eine Lösung von Chlorkobalt oder Kobaltnitrat mit einem kleinen Überschuss von Zinkoxyd zum Sieden erhitzt und Permanganat im Überschuss zugefügt wird, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich

aber nur unvollkommen absetzt, sodass die Farbe der Lösung sich nicht beurtheilen lässt. Wird aber der Überschuss an Permanganat mit irgend einem Reductionsmittel weggenommen, so ballt sich der Niederschlag, wenn der Permanganatüberschuss nicht zu gering war, leicht zusammen; die überstehende Flüssigkeit erscheint ganz klar, und das Verschwinden der Farbe ist leicht zu beobachten. Zum Zurücktitriren des Permanganats wurden Lösungen von Eisenoxydul-Ammoniumsulfat, Mangannitrat und einer Auflösung von Arsenigsäure im Kalilauge benutzt. Die bei der Rücktitrung sich abwickelnden Vorgänge lassen sich in folgenden Gleichungen veranschaulichen:



Da aber keine dieser drei Gleichungen dem Vorgange genau entspricht, so kann man das Verhältniss der beiden Titerflüssigkeiten nicht aus den Gleichungen berechnen, sondern muss dasselbe durch unmittelbare Versuche feststellen.

Bei den Versuchen, das Kobaltoxydul mit Permanganat und Zinkoxyd zu oxydiren, zeigte sich, dass der Verbrauch an Permanganat wesentlich von dem Zustande der Fällungsflüssigkeit abhänge. Sulfate sind in hohem Grade schädlich und können, wenn in grösserer Menge vorhanden, die Oxydation nahezu verhindern; sie müssen deshalb durch eine genügende Menge von Baryumsalz beseitigt werden. Grössere Mengen Zinksalze, welche beim Neutralisiren stark saurer Kobaltlösungen mit Zinkoxyd entstehen, verringern den Verbrauch an Permanganat; es ist deshalb angezeigt, die Lösung vor dem Zinkoxydzusatz mit Soda oder Natronlauge oder durch Eindampfen nahezu zu neutralisiren.

Zur Feststellung der Oxydationsstufe des Kobalts wurden folgende Versuche angestellt: 50 cc einer Kobaltsulfatlösung ergaben eingedampft und geglüht 0,9091 g $\text{CoSO}_4 = 0,4389$ g Co O. Als Titerflüssigkeit wurde eine Permanganatlösung benutzt, wovon zur Oxydation von 0,5 g Oxalsäure 27,0 cc verbraucht wurden. 1 cc Permanganat enthielt somit 0,009292 g KMnO_4 oder 0,001411 disponiblen Sauerstoff. 50 cc obiger Kobaltlösung, mit Baryumnitrat im Überschuss, 15 cc Salpetersäure 1,4 und der nöthigen Menge Zinkoxyd versetzt, verbrauchten 35,0 cc Permanganat. Beim Titiren ohne Säurezusatz und unter Zufügung von nur wenig Zinkoxyd wurden 37,65 cc Permanganat verbraucht. Im ersten Falle entspricht die verbrauchte Permanganatmenge

0,04938 g O, im zweiten Falle 0,05318 g O; hieraus berechnet sich das Molecularverhältniss $\text{CoO} : \text{O} = 58,8 : 30,9$, bez. $58,8 : 33,2$. Dies würde im ersten Falle der Formel $\text{Co}_{40}\text{O}_{30}$ oder Co_2O_3 , im zweiten Falle $\text{Co}_{40}\text{O}_{62}$ entsprechen¹⁾.

Die Titirung des Kobalts wird am besten in folgender Weise ausgeführt: Die Kobaltlösung wird durch Neutralisirung oder durch Eindampfung zur Trockene von Säure befreit; ist Schwefelsäure vorhanden, so wird vorher Baryumnitrat im Überschuss zugefügt. Die fast neutrale Lösung wird in einen Erlenmeyer'schen Literkolben gespült, auf etwa 300 cc verdünnt und 5 bis 10 cc Zinkoxydmilch zugefügt; die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und soviel Permanganat zugefügt, dass ein Überschuss von 5 bis 10 cc bleibt; dann wird sie 10 Minuten im Sieden erhalten, hierauf 30 cc Chlorzinklösung erhalten durch Sättigung von gleichen Theilen Salzsäure (1,19) und Wasser mit Zinkoxyd, zugefügt und am besten mit Arsenigsäure zurücktitriert. Die beiden Lösungen werden unter Auslassung des Kobalts genau wie oben gegeneinander gestellt. Die Feststellung des Titers der Permanganatlösung geschieht mit einer Verbiudung von bekanntem Kobaltgehalt. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen sind ziemlich befriedigend, vielleicht gelingt es, durch eingehendes Studium die Methode zu einer genauen zu gestalten; wegen anderer Aufgaben sind wir nicht in der Lage, dasselbe verfolgen zu können.

Über die Ranzigkeit der Suppen-Conserven und der Butter.

Von

Dr. O. Schweissinger in Dresden.

Die Veranlassung zu den nachstehend mitgetheilten Untersuchungen war die Beobachtung hochgradiger Ranzigkeit, welche vor längerer Zeit bei der Untersuchung einer Armeeconserven gemacht wurde. Dieselbe wurde von einer Armeebehörde unter dem Verdachte der Giftigkeit eingeliefert. Der Geruch dieser Conserve war nicht besonders schlecht, der Geschmack anfangs ebenfalls normal, doch zeigten sich bald ekelhafter

¹⁾ Bei der von Clemens Winkler (Fresenius, Anl. zur quantit. Analyse) angegebenen Methode zur Titirirung von Kobalt mit Permanganat unter Zusatz von Quecksilberoxyd wird diese Oxydationsstufe nicht erreicht.