

Aus diesen Versuchen folgt mit aller Sicherheit, dass nach der Ulsch'schen Methode

1. die directe Bestimmung des Salpeterstickstoffs im Kali- und Natronalsalpeter mit aller Schärfe möglich ist,

2. dass bei dieser Methode das Vorhandensein von schwefelsauren und Chlor-Alkalien ohne Einfluss auf die Richtigkeit des Analysenbefundes ist, und

3. dass bei Anwendung derselben Methode sich der Gehalt an Salpeterstickstoff sowohl im Gemenge mit Superphosphat, als auch mit Ammoniak- und organischem Stickstoff für sich genau ermitteln lässt.

Wir bitten nun die Herren Collegen, welche sich auf Versuchsstationen und in Handelslaboratorien vielfach mit Stickstoffbestimmungen in Salpeter und Salpetersuperphosphaten beschäftigen, die Ulsch'sche Methode, welche an Raschheit und Exactheit der Ausführung sich jeder derartigen Methode an die Seite stellen kanu, ihrerseits wiederholten Prüfungen zu unterziehen. Wir glauben mit Recht, diese Methode in obiger Ausführungsweise als diejenige bezeichnen zu dürfen, welche bei einer allgemeinen Einführung der lange angestrebten directen Bestimmung des Salpeterstickstoffs — bei Salpeteranalysen wird ja leider noch immer meistens die höchst ungenaue, indirekte Bestimmung, die Differenzmethode, angewandt — durch einheitlichen Beschluss anzunehmen ist.

Zur Glycerinbestimmung nach dem Verfahren von Benedikt und Zsigmondy.

Von

Carl Mangold.

Obwohl die Methode der Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach der Vorschrift von Benedikt und Zsigmondy (Chem. Ztg. 1885, 975), wie jetzt fast allgemein anerkannt wird, sehr befriedigende Resultate liefert, so ist dieselbe in ihrer Ausführung doch etwas umständlich und kann, falls man zur Zerstörung des Überschusses an Kaliumpermanganat soviel Schwefligsäure anwendet, dass die Flüssigkeit sauer wird, zu Irrthümern Anlass geben.

Reducirt man hingegen statt mit Schwefligsäure nach Allen¹⁾ mit Natriumsulfit,

¹⁾ Allen, Commercial Analysis.

so kann eine solche Zerstörung der Oxalsäure durch die gleichzeitige Anwesenheit von Manganhyperoxyd und freier Schwefligsäure nicht eintreten.

Einfacher gestaltet sich die Methode, wenn man statt der Schwefligsäure das Wasserstoffhyperoxyd anwendet, wie dies Herbig²⁾ neuerdings vorgeschlagen hat. Ich habe Herbig's Verfahren geprüft und als genau und leichter durchführbar gefunden, als die ursprüngliche Methode von Benedikt und Zsigmondy. Doch lässt sich dessen Ausführung noch einfacher gestalten, indem das Erhitzen nach dem Zusatze der Kaliumpermanganatlösung überflüssig ist, ferner das Kochen der Flüssigkeit nach dem Zusatze von Wasserstoffhyperoxyd wegen des starken Stossens besser nach dem Abfiltriren des Niederschlages vorgenommen wird. Ausserdem ziehe ich es mit Allen vor, nur einen aliquoten Theil der Flüssigkeit abzufiltrieren.

Es lässt sich daher die Glycerinbestimmung in folgender Weise am zweckmässigsten ausführen:

Es werden 0,2 bis 0,4 g Glycerin in einem Literkolben mit etwa 300 cc Wasser und 10 g Kaliumhydrat versetzt und hierauf in der Kälte unter Umschütteln soviel von einer 5 proc. Kaliumpermanganatlösung zufliessen gelassen, als der einundehlfachen theoretischen Menge entspricht (somit auf 1 Th. Glycerin 6,87 Th. Kaliumpermanganat). Man lässt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und setzt dann unter Vermeidung eines grösseren Überschusses Wasserstoffhyperoxyd hinzu, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Man füllt bis zur Marke an, schüttelt den Kolbeninhalt tüchtig durch und filtrirt 500 cc der Flüssigkeit durch ein trockenes Filter ab. Das Filtrat wird in einem Kochkolben $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt, um alles Wasserstoffhyperoxyd zu zerstören, auf etwa 60° abkühlen gelassen und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Chamäleon titriert.

Ich habe mit einem Glycerin, welches nach der Bestimmung des specifischen Gewichtes einen Gehalt von 96 Proc $C_3H_8O_3$ aufwies, genau nach dieser Vorschrift gearbeitet und fand 96,58 bez. 96,11 Proc. Weiter führe ich die Resultate von Bestimmungen an, bei welchen vor Zusatz des Wasserstoffhyperoxydes erhitzt wurde. Diese Resultate liefern zugleich den Beweis, dass das Erhitzen nach Zusatz von Kaliumpermanganat überflüssig ist.

²⁾ Herbig: Beiträge zur Glycerinbestimmung, Leipzig 1890.

I.	II.	III.
95,95	95,64	95,29 Proc.

Die Gegenwart von Buttersäure beeinträchtigt die Resultate in keiner Weise, wie die folgenden Versuche zeigen, indem nämlich Buttersäure in der Kälte durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung überhaupt nicht oxydiert wird. Bei anhaltendem Kochen von Buttersäure mit überschüssigem Alkali und Kaliumpermanganat liefert dieselbe allerdings, wie Johnstone (Chem. N. 63 111) gezeigt hat, reichliche Mengen Oxalsäure. Jedoch habe ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass man auch, wenn man nach dem ursprünglichen Verfahren von Benedikt und Zsigmondy arbeitet, bei Gegenwart von Buttersäure keine oder doch nur eine sehr geringe Steigerung der Oxalsäure-Ausbeute erhält, indem die Buttersäure bei diesen Concentrations- und Temperaturverhältnissen höchstens spurenweise angegriffen wird.

Die gute Übereinstimmung sämmtlicher Resultate ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Glycerin Proc.
1. Aus dem specifischen Gewicht . . .	96,0
2. Nach Herbig-Mangold ohne Erhitzen	96,58
3. - - - - -	96,11
4. - - - - mit - - - -	95,95
5. - - - - -	95,64
6. - - - - -	95,29
7. Bei Zusatz von 90 Th. Buttersäure auf 100 Th. Glycerin	95,95
8. Bei Zusatz von 90 Th. Buttersäure auf 100 Th. Glycerin	96,20

(Wien, Technische Hochschule.)

Verbessertes Piknometer.

Von

Dr. Fritz Voeller.

Das Piknometer besteht aus dem Fläschchen Fig. 158 (von beiläufig 50 cc Inhalt) zur Aufnahme der zu bestimmenden Flüssigkeit und dem mit dem Thermometer verbundenen Stöpsel. Das Fläschchen hat in seinem eingeschliffenen Halse eine kleine Öffnung, welcher ein Loch α entspricht, das in dem hohlen eingeschliffenen Theil des Stöpsels befindlich ist; an diesem Stöpsel ist das Thermometer angeschmolzen. Genau oberhalb der Öffnung α ist der Stöpsel massiv, unterhalb derselben, bis zur Quecksilberkugel des Thermometers ist ein hohler Raum. Gerade über der Quecksilberkugel hat die Thermometerröhre ebenfalls eine oder

besser 2 Öffnungen b und b' , durch welche die zu wägende Flüssigkeit eintreten und den Quecksilberfaden unmittelbar umspülen kann, wodurch die für genaue Temperaturmessungen so hinderliche und zu Ungenauigkeiten Veranlassung gebende Luftsäule im Thermometer vermieden ist.

Nachdem das Gewicht der Flasche sammt eingestecktem Thermometerstöpsel bestimmt ist, wird das Fläschchen mit der zu bestimmenden Flüssigkeit gefüllt und darauf der Thermometerstöpsel allmählich eingesenkt. Die Flüssigkeit dringt durch die Öffnungen b und b' in das Thermometerrohr ein und steigt in dem Maasse, wie der Stöpsel eingesetzt wird, bis zur oberen Öffnung α , umspült also den Quecksilberfaden unmittelbar. Das überflüssige Quantum der Flüssigkeit tritt aus den Löchern α und α_1 aus, wenn der Stöpsel so eingesetzt ist, dass diese Öffnungen correspondiren; etwa sich ansammelnde Luftbläschen in der Flasche können durch eine im Stöpsel eingesetzte Rinne c austreten, was durch gelindes Klopfen unterstützt werden kann. Hat die Temperatur den Punkt 15° C. erreicht, so schliesst man den Apparat durch Seitwärtsdrehen des Stöpsels, trocknet ab und wägt.

Der Apparat hat den Vorzug vor anderen, wegen der einfachen Construction, bei vollkommen exakter Füllung, ferner, weil das unangenehme Nachtropfen vermieden wird, wie es die mit Capillarröhre versehnenen Piknometer zeigen und wegen der unmittelbaren Berührung der Flüssigkeit mit dem Quecksilberfaden des Thermometers, er lässt sich leichter abtrocknen, wenn die Normaltemperatur erreicht ist, ohne dass man zu gewärtigen hat, dass durch Temperaturerhöhung bedingter Tropfenverlust beim Trocknen stattfindet.

Die Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien, hat es auf meine Veranlassung unternommen, den Apparat nach meinen Angaben auszuführen.

Barmen, 2. Juni 1891.

Chemisches Untersuchungslaboratorium.

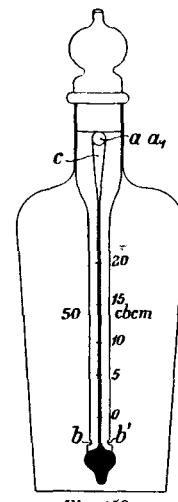


Fig. 158.