

263. A. Wohl: Gasvolumetrische Kohlensäurebestimmung durch Druck- oder Flüssigkeits-Messung.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. April 1903.)

Die exacte Bestimmung der gebundenen Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust bei der Austreibung oder der Gewichtszunahme bei der Absorption setzt voraus, dass das in den gewogenen Apparat eintretende bezw. austretende Gas absolut trocken ist, oder dass genau gleiche Mengen Wasser zu- und abgeführt werden. Aus diesem Grunde führen die Wägungsmethoden bekanntermaassen nur bei sehr sorgfältiger Ausführung zu gut stimmenden Werthen,¹⁾ während die gasvolumetrischen Verfahren den Vortheil bieten, dass die vollständige Trennung von Wasser und Kohlensäure für die Genauigkeit der Ergebnisse unerheblich ist.

Wenn 100 mg Kohlensäure 1 mg Wasser enthalten, so ist das bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ein Fehler von 1 pCt. Für die gasvolumetrische Bestimmung der feuchten Kohlensäure kommt hierbei als Fehler nur die Löslichkeit im flüssigen Wasser in Frage; da 1 mg Wasser $\frac{1}{500}$ mg CO_2 löst, beträgt der Fehler $\frac{1}{500}$ pCt.

Die einfache gasvolumetrische Kohlensäurebestimmung, die in der nächstfolgenden Abhandlung beschrieben wird, ist in ihrer Anwendbarkeit beschränkt, weil das Volumen der Entwicklungsflüssigkeit immer dasselbe bleiben muss. Um allgemein exacte Zahlen zu erhalten, muss man, wie bereits Petterson, sowie Lunge und Marchlewski nachgewiesen haben, die Kohlensäure immer zunächst vollständig aus der Entwicklungsflüssigkeit austreiben und dann erst in dem so erhaltenen Gasgemenge volumetrisch bestimmen.

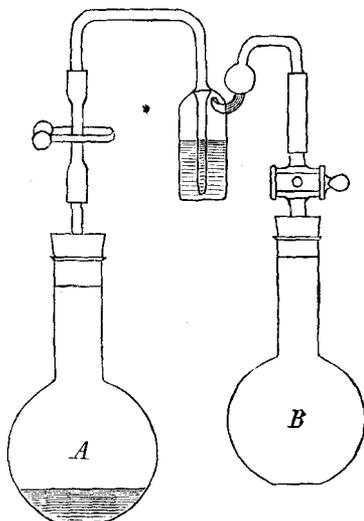
Lunge und Marchlewski führen die in einem Anhängerkölbchen frei gemachte Kohlensäure unter gelindem Erwärmen in das Gasvolumeter über durch Wasserstoff, der nach dem Vorgange von Petterson in der sauren Flüssigkeit selbst aus Aluminium- oder Magnesium-Draht erzeugt wird. Bei dem im Folgenden beschriebenen Verfahren wird die Kohlensäure in einem evacuirten Gaskolben entwickelt, durch Auskochen in einen zweiten evacuirten Gaskolben übergetrieben und hier volumetrisch bestimmt. Das Verdrängen durch Wasserdampf statt durch Wasserstoff bietet den Vortheil, dass die Volumina der Kolben kleiner gewählt werden können. Petterson hatte allerdings beobachtet, dass durch Auskochen allein ohne Ent-

¹⁾ Z. B. entspricht die Latitude von 0.2 pCt. Kohlenstoff bei der Elementaranalyse einer Differenz von 0.73 pCt. Kohlensäure oder 1.67 pCt. Calciumcarbonat.

wickelung eines indifferenten Gases zu wenig Kohlensäure gefunden wurde. Die Ursache dieser Erscheinung liegt aber nicht darin, dass die fehlende Menge Kohlensäure in der heissen Flüssigkeit bleibt. Vielmehr wird dieselbe erst, wie die nähere Untersuchung zeigt, von dem überdestillirten Wasser wieder absorbiert, und deshalb kann man auch durch Auskochen vollständig richtige Werthe erhalten, wenn man nur dabei die Aufnahme von Kohlensäure durch das Destillat verhindert. Dies gelingt einfach durch Zwischenschalten eines Waschfläschchens mit concentrirter Schwefelsäure, die den Wasserdampf im Wesentlichen absorbiert, Kohlensäure aber, wie bekannt, nicht löst.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich folgendermaassen: Zur Entwicklung der Kohlensäure dient ein Kolben von 100—120 ccm Inhalt ohne Marke mit einfach durchbohrtem Gummistopfen, der ein capillares Glasrohr mit Schlauch und Quetschhahn trägt. Nach Einfüllen der Substanz oder Lösung wird der Kolben an der Wasserstrahlpumpe annähernd vollständig evacuiert; eine Manometerablesung ist dabei nicht erforderlich. Zur Zersetzung dienen 5—10 ccm etwa 5-procentiger Salzsäure, die man mittels eines aufgesteckten Trichters einlässt¹⁾. Nach Entfernung des Trichters schliesst man den Schlauch am oberen Rande mit der Hand, öffnet den Quetschhahn, schliesst ihn wieder und lässt dann den oberen Theil des Schlauches sich wieder mit Luft füllen; indem dies ein bis zwei Mal wiederholt wird, gelangt auch die Flüssigkeit aus dem capillaren Glasrohr vollständig in den Kolben, ohne dass erhebliche Luftmengen nachgesaugt werden können. Letzteres ist zu vermeiden, damit nachher beim Ueberkochen der Kohlensäure genügend Minderdruck bleibt.

Der Zersetzungskolben (A.) wird, wie es die Zeichnung darstellt, an die kleine Schwefelsäurewaschflasche angeschlossen, die etwa 8—10 ccm Inhalt hat und für jede Bestimmung von neuem bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe mit concentrirter Schwefelsäure zu füllen ist; dieselbe wird auf der anderen Seite mit einem Gaskolben B mit Glashahn verbunden, der zuvor ebenfalls, soweit es die Wasserluftpumpe gestattet, evacuiert



¹⁾ Vergl. diese Berichte 35, 3489 [1902], Fig. 3.

worden ist; auch hierbei ist die Kenntniss des Druckes im Kolben nicht erforderlich. Soll hinterher die übergetriebene Kohlensäure durch Druckmessung¹⁾ bestimmt werden, so muss für den Kolben *B* das Volumen bis zur Hahnbohrung bekannt sein; zweckmässig nimmt man dann einen Kolben von gerade 100 ccm Inhalt. Erfolgt die Bestimmung der Kohlensäure durch Flüssigkeitsmessung²⁾, so kann ein beliebiger Kolben ohne Marke gewählt werden.

Zuerst wird — in der Zeichnung nach rechts hin — zwischen dem Luftinhalt der Waschflasche und dem evacuirten Kolben *B* Druckausgleich herbeigeführt, indem man den Kolbenhahn erst capillar, dann ganz öffnet und wieder schliesst. Darauf erfolgt Druckausgleich — in der Zeichnung nach links — zwischen dem Kolben *A* und der Waschflasche durch recht vorsichtiges Lüften des Quetschhahns, den man schliesslich offen hält, indem man ihn nach oben oder unten auf das Glasrohr aufschiebt. Nun wird wieder der Kolbenhahn capillar geöffnet und dadurch das Gas von *A* durch die Waschflasche hindurch nach *B* mit passender Geschwindigkeit übergesaugt, sodass dabei ein Ueberreissen von concentrirter Schwefelsäure vermieden wird; man öffnet zuletzt den Kolbenhahn ganz und erwärmt die Flüssigkeit in *A* mittels einer kleinen Flamme langsam bis zum Sieden. Wenn das Zuführungsrohr der Waschflasche heiss geworden ist, hält man die Flüssigkeit in *A* noch 1—2 Minuten im gelinden Kochen; die Wasserdämpfe werden dabei mit lautem Knattern in der concentrirten Schwefelsäure absorbiert. Die Schwefelsäure darf sich stark erwärmen, aber nicht selbst zum Sieden kommen; wird dies vermieden, so geht keine Spur Salzsäure über, wie wiederholt durch blinde Versuche unter Vorlegung von Silbernitrat in *B* geprüft worden ist.

Sobald die Gasblasen im Wesentlichen in der concentrirten Schwefelsäure verschwinden, wird die Flamme entfernt und gleichzeitig der Quetschhahn geschlossen, wobei die concentrirte Schwefelsäure natürlich sofort zurücksteigt. Nun wird unterhalb des Quetschhahns der Kolben *A* abgenommen, der Kolbenhahn von *B* geschlossen und durch recht vorsichtiges Lüften des Quetschhahns die zurückgestiegene Schwefelsäure vorgetrieben und Druckausgleich zwischen der äusseren Luft und der Waschflasche herbeigeführt. Wird dann wiederum der Kolbenhahn capillar geöffnet, so strömt wegen des noch verbliebenen Minderdrucks Luft durch die Waschflasche ein und führt die Kohlensäure in Waschflasche und Hahnansatz vollständig in den Kolben *B* über. Sobald der Luftstrom aufhört, wird der Hahn geschlossen, der Kolben *B* von der Waschflasche abgenommen, durch Eintauchen in Wasser und kurzes Oeffnen des Hahns auf Lufttemperatur und

¹⁾ Diese Berichte 35, 3493 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3485 [1902].

äusseren Druck eingestellt und nun die Kohlensäure im Wesentlichen in der früher beschriebenen Art aus dem feuchten Gasgemenge mit Kalilauge absorbiert. Man füllt am besten den Hahnansatz mit Wasser, kühlt den Kolben durch Aufgiessen von einigen Tropfen Aether¹⁾ und erzeugt dadurch einen Minderdruck, der das Einsaugen der Kalilauge aus einem unten verschlossenen Trichter bewirkt; anzuwenden sind 2 ccm Kalilauge von 33 Gew.-Prov., die, wie früher beschrieben, durch das Wasser im Kolben und im Hahnansatz auf etwa das doppelte Volumen verdünnt werden.

Kohlensäurebestimmung durch Druckmessung.

Bei der Druckmessung ist zur Manometerablesung p der corrigirte Werth für die Flüssigkeitssäule h' ²⁾ zuzurechnen; $p + h'$ in Centimeter giebt direct Procente Kohlensäure an, wenn der vorgelegte Gaskolben 100 ccm Inhalt hat und die Einwaage dem in der folgenden Abhandlung (unter 2) dafür berechneten theoretischen Normalgewicht 0.2408 g entspricht. Sollen Procente kohlen-saures Calcium angezeigt werden, so ist das passende Normalgewicht 0.2740³⁾ g und die abgelesene Anzahl der Centimeter ist dann mit 2 zu multipliciren.

Beleganalysen.

Einwaage	$p + h'$	Luft-temp.	pCt. CO ₂ Gef.	pCt. CO ₂ Ber.	pCt. CaCO ₃ Gef.	pCt. CaCO ₃ Ber.
je 0.2744 g	497.9	19 ^o	43.84	} 43.95	99.77	} 100
reiner	499.1	19 ^o	43.94		99.98	
Kalkspath	498.4	19 ^o	43.88		99.86	

Kohlensäurebestimmung durch Flüssigkeitsmessung.

Soll mangels einer Einrichtung zur Druckmessung die Kohlensäure aus der eingesaugten Flüssigkeitsmenge bestimmt werden, so wird der die übergekochte Kohlensäure enthaltende Gaskolben nach Einstellung auf Lufttemperatur und äusseren Druck abgetrocknet, tarirt, die Kohlensäure durch 2 ccm Kalilauge von 33 pCt. absorbiert und luftfreies Wasser nachgesaugt. Nachdem der Gasrest in der früher⁴⁾ beschriebenen Art wieder auf Lufttemperatur und äusseren Druck eingestellt ist, wird der Kolben abgetrocknet und gewogen.

¹⁾ Es ist dies bequemer als das früher empfohlene Einfüllen der Kalilauge in den Hahnansatz, bei welchem leicht etwas von dem Reagens überläuft.

²⁾ Vergl. diese Berichte 35, 3504 [1902].

³⁾
$$\frac{0.2408}{2} \cdot 100 = 43.95$$

⁴⁾ Diese Berichte 35, 3489 [1902].

sehr angenähert constanten Minderbefund von 0.3 pCt. Man vermeidet den Fehler, wenn man beim Abziehen des Gummistopfens den Quetschhahn öffnet, sodass der Inhalt des Glasrohrs mit in den Kolben gelangt. Wird, wie es im allgemeinen bequemer ist, der Kolben sammt Verschluss gewogen, so darf dementsprechend beim Tairiren der Verschluss nicht mit Wasser gefüllt sein. Vor der Wägung wird der Flüssigkeitsinhalt des Schlauches über dem Quetschhahn durch Zusammendrücken mit einem Tuch entfernt. Bei dieser Art der Ausführung erhält man recht gut übereinstimmende Zahlen.

Es waren, wie l. c. angegeben ist, bei der Sauerstoffbestimmung in der Luft unmittelbar gefunden worden 20.57, 20.67, 20.55, 20.62 pCt. Sauerstoff, und diese Zahlen lieferten bei der angeführten Umrechnung auf trockne Luft Werthe zwischen 20.90 und 21.00 pCt. Diese Umrechnung auf trockne Luft war ohne Weiteres von dem schon früher ausgearbeiteten Verfahren der Druckmessung her übernommen worden. Nun zeigt aber eine eingehendere Uebersetzung, dass bei dem in der ersten Abhandlung beschriebenen Verfahren der Volummessung eine Umrechnung auf trockne Luft garnicht erforderlich ist, vielmehr in diesem Falle bereits die unmittelbar für feuchte Gase erhaltenen Werthe auch ebenso dem Verhältniss von trockenem Sauerstoff zu trockner Luft entsprechen müssen. Auf diese Art ist durch einen Irrthum in der Berechnung, der grade ca. 0.3 pCt. ausmacht, der constante Fehler der Ausführung compensirt worden und deshalb damals der Beobachtung entgangen. Wird die Einstellung der oben angegebenen Beschreibung entsprechend ausgeführt, so erhält man natürlich auch bei der Luftanalyse unmittelbar die richtigen Werthe; es wurden so gefunden: 20.88 pCt., 20.92 pCt., 20.87 pCt., 20.95 pCt., 20.89 pCt. Sauerstoff in der Luft.

264. A. Wohl: Gasvolumetrische Bestimmungen in Gaskolben.

[Mittheilung aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. April 1903.)

Die kürzlich von A. Wohl und O. Poppenberg¹⁾ für die Stickstoffbestimmung in Nitraten beschriebene Methode lässt sich auf viele andere gasvolumetrische Bestimmungen übertragen, indem man sich an Stelle der auf Volummessung beruhenden Apparate (Azotometer, Calcimeter etc.) der Gaskolben bedient und die Bestimmung der Gasmenge am Manometer ausführt. Im Folgenden werden für zwei der gebräuchlichsten Methoden als zweckmässig erprobte Ausführungsformen näher beschrieben. Die Bestimmungen sind in dieser Form rasch und mit sehr einfachen Mitteln ausführbar und für technische Anforderungen ausreichend genau.

¹⁾ Diese Berichte 36, 676 [1903].