

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band V. Jahrgang 1875.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1875.

In Commission bei G. Franz.

Herr Volhard hielt einen Vortrag:

„Zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlen-
sauren Salzen.“

Die Kohlensäure in kohlen sauren Salzen wurde früher ausschliesslich indirect bestimmt, indem man den Gewichtsverlust ermittelte den ein mit einer gewogenen Menge von kohlen saurem Salz beschickter Apparat durch die Austreibung der Kohlensäure erlitt. Für die directe Bestimmung der Kohlensäure gab zuerst Kolbe¹⁾ ein Verfahren an. Kolbe zersetzt das kohlen saure Salz durch eine Säure und fängt die entwickelte Kohlensäure, nachdem sie zur Entfernung des Wasserdampfes durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr gestrichen, in einem Liebig'schen Kaliapparat auf. Die Schwierigkeiten, welche zu überwinden sind um mit diesem Verfahren genaue und zuverlässige Resultate zu erlangen, liegen in folgenden Umständen: Bei leicht zersetzba ren Carbonaten wird die Gasentwicklung auf Zusatz von Säure leicht zu stürmisch, die Kohlensäure kann alsdann unvollständig getrocknet in den Kaliapparat gelangen oder theilweise unabsorbirt durch diesen entweichen. Ferner bietet die Wahl der zur Zersetzung anzuwendenden Säure einige Schwierigkeit; Schwefelsäure zersetzt leicht und vollständig nur die Carbonate, mit deren Basen sie lösliche Salze bildet, Salpetersäure erzeugt bei Gegenwart oxydabler Körper flüchtige Säuren die von der Kalilauge aufgenommen werden, Salzsäure ist selbst flüchtig, bei stürmischer Gasentwicklung kann wohl etwas davon durch

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 119, 129.

die Kohlensäure mitgerissen werden. Durch einige Modificationen des ursprünglich von Kolbe vorgeschlagenen Apparats hat Fresenius²⁾ diesen Schwierigkeiten Rechnung getragen; indem er zur Absorption der Kohlensäure statt Kalilösung festen Natronkalk anwendete, der dem durchstreichenden Gas eine grössere absorbirende Oberfläche bietet, sicherte er die vollständige Absorption der Kohlensäure auch bei stürmischer Gasentwicklung; dem Trockenapparat fügte er entwässerten Kupfervitriol zu, welcher etwa mitgerissene Spuren von Salzsäure zurückhält. Wenn durch diese Modificationen dem Kolbe'schen Verfahren eine allgemeinere Anwendbarkeit verliehen wurde, so hat es dadurch andererseits an Einfachheit sehr verloren. An dem Fresenius'schen Apparat, der jetzt in den meisten Laboratorien häufig angewendet wird, hat man nicht weniger als 9 Verbindungsröhren, welche in durchbohrte Korke luftdicht einzupassen sind, 6 mit Siegelack überzogene Korke, 6 Gummischlauchverbindungen. Die Zusammensetzung dieses keineswegs einfachen Apparates und die Nothwendigkeit die Füllung der Absorptionsröhren öfters zu erneuern, machen die Methode etwas umständlich und zeitraubend. Sie verlangt ausserdem in der Ausführung sehr grosse Sorgfalt, namentlich bei der Analyse solcher natürlichen Carbonate die, wie Magnesit und Dolomit, durch verdünnte Säuren erst in der Wärme zersetzt werden liefert sie wegen der grossen Menge des verdampfenden Wassers nur bei der grössten Aufmerksamkeit gute Resultate.

Alle die erwähnten Schwierigkeiten fallen aber ganz weg wenn man die Zersetzung der Carbonate mit Ausschluss des Wassers auf trockenem Weg durch eine nicht flüchtige Säure ausführt.

Eine solche Säure welche wasserfrei und selbst bei

2) Zeitschrift für analytische Chemie 2, 53.

Rothgluth nicht flüchtig, in der Wärme die Carbonate mit Leichtigkeit zersetzt, haben wir in dem sauren chromsauren Kali. Ich habe gefunden, dass alle kohlen-sauren Salze, auch die durch Säuren schwer zersetzba-ren natürlichen Carbonate, ihre Kohlensäure sehr leicht und vollständig abgeben, wenn man sie fein gepulvert mit saurem chromsaurem Kali mischt und diese Mischung kurze Zeit im Schmelzen erhält.

Durch diese Zersetzung der kohlen-sauren Salze auf trockenem Weg wird die directe Kohlensäurebestimmung ausserordentlich vereinfacht, während sie zugleich einen solchen Grad von Genauigkeit und Zuverlässigkeit erlangt, dass sie in dieser Beziehung den besten analytischen Methoden nicht nachsteht.

Zur Zersetzung der Carbonate mit chromsaurem Kali dient eine schwerschmelzbare Glasröhre, welche am einen Ende in eine zweimal rechtwinklig gebogene und zuge-schmolzene Spitze ausgezogen ist; das andere Ende wird durch einen Kork mit Chlorcalciumrohr und Kaliapparat verbunden; der Apparat ist also ganz der nämliche wie man ihn für die Elementaranalyse herrichtet, wenn man mit Kupferoxyd verbrennt und zuletzt Sauerstoff einleitet, nur ist das Rohr kürzer.

In die Röhre bringt man zuerst etwas saures chrom-saures Kali in größeren Stücken, damit nachher das feinere Pulver nicht in die Spitze fällt. Hierauf gibt man eine etwa 2,5 cm. hohe Schicht von feinpulverigem Dichromat³⁾, sodann wird aus einem langen und engen Wägerörchen das möglichst fein gepulverte kohlen-saure Salz eingeschüttet, zuletzt folgt wieder eine etwa 2,5 cm. hohe Schicht von

3) Das Kristallmehl wie es durch rasches Abkühlen der heiss ge-sättigten Lösung erhalten wird ist nach dem Trocknen hiefür sehr geeignet.

pulverigem Dichromat. Mittelst des Mischdrahtes wird nun die Substanz aufs innigste mit dem Chromat gemischt und durch Aufklopfen des Rohres ein möglichst weiter Kanal über der Mischung hergestellt. Die Mischung reiche von dem ausgezogenen Ende des Rohres höchstens bis in die Hälfte der Röhrenlänge. Die Röhre wird in einen Ofen wie er zur Elementaranalyse dient, eingelegt, in etwas geneigter Lage nach dem offenen Ende zu aufsteigend. Letzteres verbindet man nunmehr mit Chlorcalciumrohr und Kalliapparat.

Nachdem man sich von dem luftdichten Schluss des Apparates überzeugt hat, beginnt man mit dem Erhitzen und zwar an der Stelle wo von dem offenen Ende aus die Mischung ihren Anfang nimmt. Sobald das Chromat geschmolzen beginnt die Kohlensäureentwicklung. Man erhitzt allmählig weiter von dem offenen Ende nach der Spitze hin fortschreitend bis zuletzt die ganze Masse geschmolzen ist.

Das Ende der Zersetzung erkennt man an dem plötzlichen Aufhören der vorher lebhaften Gasentwicklung. Man gibt nun noch kurze Zeit möglichst starke Hitze, wobei eine geringe Sauerstoffentwicklung stattfindet. Schliesslich bricht man die Spitze des Rohres in dem schon gleich Anfangs über dieselbe gestülpten Gummischlauch ab und leitet einige Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat.

Die Operation dauert höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde; sie bedarf kaum einer Ueberwachung; man hat weiter nichts zu thun als von Zeit zu Zeit eine weitere Gasflamme, im Ganzen drei bis vier, anzuzünden und zuletzt Luft durchzuleiten. Man übereile sich nicht mit dem Erhitzen. Wird der hintere Theil der Mischung erhitzt bevor der vordere leicht flüssig geworden ist, so kann sich ein Propf von halberstarrtem Chromat bilden, der durch das im hinteren Theil

des Rohres entwickelte Gas nach dem Stopfen hin geschoben wird; man löscht dann die hinteren Flammen für kurze Zeit aus, während man da wo der Pfropf sitzt stärkeres Feuer gibt.

Hauptbedingung für die Genauigkeit der Resultate ist, dass das kohlen saure Salz möglichst fein gepulvert und mit dem Dichromat innig gemischt wurde. Auch bleibe nicht unerwähnt, dass das Wägen des Kaliapparates einige Aufmerksamkeit erfordert. Man versäume es nie den Apparat längere Zeit auf der Wage zu belassen und sich zu überzeugen dass das Gewicht constant bleibt. Eine Gewichtszunahme durch Anziehen von Feuchtigkeit oder Kohlensäure aus der Luft ist dabei nicht zu befürchten; wiederholte Versuche haben gezeigt dass man den Kaliapparat ohne Verschluss stundenlang auf der Wage lassen kann, ohne eine Gewichtsänderung wahrzunehmen, wenn vorher völlige Ausgleichung der Temperatur des Apparates und der Luft im Wagenraum eingetreten war. Wird dagegen der Kaliapparat gewogen ehe diese Temperaturlausgleichung stattfand, so können leicht Fehler bis zu 3 auch 4 Mgr. unterlaufen⁴⁾. Dies ist für die Kohlensäurebestimmung natürlich von grösserer Bedeutung als für die Elementaranalyse; ein Fehler im Gewicht des Kaliapparates von 1 Mgrm. bei Anwendung von 0,5 Grm. Carbonat gibt $\frac{2}{10}$ Prozent Kohlensäure zu viel oder zu wenig, während bei der Kohlenstoffbestimmung der Fehler im Resultat im Verhältniss von $\frac{2}{6}$ geringer wird. — Da man trockene Luft durch den Apparat leitet, muss selbstverständlich der Kaliapparat mit einem Röhrchen verbunden sein welches Stückchen von Aetzkali enthält.

Die Gegenwart von Chloralkalimetallen ist ohne Einfluss auf diese Kohlensäurebestimmung (vgl. Analyse IIIa); sind

4) Was Löwe, Zeitschrift für analytische Chemie 9, 223 hierüber angibt, kann ich auf Grund zahlreicher Beobachtungen bestätigen.

andere flüchtige Säuren oder kohlenstoffhaltige Substanzen zugegen, so ist sie natürlich nicht anwendbar.

Berücksichtigt man die angegebenen Vorsichtsmassregeln so liefert die beschriebene Methode ganz ausserordentlich genaue Resultate, wie durch die folgenden von Herrn J. Hessert. unter meiner Leitung ausgeführten Analysen belegt wird. Die Mineralien verdanke ich der Güte des H. Collegen v. Kobell. Ich halte es nicht für überflüssig zu bemerken, dass die aufgeführten Kohlensäurebestimmungen nicht die am besten stimmenden aus einer grösseren Zahl von Analysen sind, dass vielmehr alle Kohlensäurebestimmungen welche nach Ermittlung der Bedingungen für die Zuverlässigkeit des Resultates gemacht wurden aufgeführt sind.

I. Kohlensaures Natron (chemisch rein und wasserfrei)

| | | | |
|---|--------|-------------|-------|
| a) 0,2687 Gr. gaben Kohlensäure | 0,1114 | In 100 Thl. | |
| | | | 41,47 |
| b) 0,4048 Gr. „ „ | 0,1682 | | 41,55 |
| | | Mittel | 41,51 |
| Für kohlensaures Natron berechnete Kohlens. | | | 41,51 |

II. Calcit aus Island (Doppelspath)

| | | | |
|---------------------------------|--------|--------|-------|
| a) 0,3521 Gr. gaben Kohlensäure | 0,1554 | | 44,14 |
| b) 0,7900 Gr. „ „ | 0,3476 | | 44,00 |
| | | Mittel | 44,07 |

III. Dolomit aus dem Zillerthal

| | | | |
|---|--------|--------|-------|
| a) 0,3888 Gr. ⁵⁾ gaben Kohlensäure | 0,1838 | | 47,28 |
| b) 0,5428 Gr. „ „ | 0,2566 | | 47,28 |
| | | Mittel | 47,28 |

5) Bei diesem Versuch war der Mischung etwa 0,5 Gr. Kochsalz zugesetzt worden.

IV. Dolomit aus Freiberg in Sachsen (Perlspath)

| | | In 100 Thl. |
|---------------------------------|--------|-------------|
| a) 0,4481 Gr. gaben Kohlensäure | 0,2017 | 45,01 |
| b) 0,3979 Gr. „ „ | 0,1790 | 44,99 |
| c) 0,6245 Gr. „ „ | 0,2806 | 44,93 |
| | Mittel | 44,98 |

V. Siderit aus Ungarn

| | | |
|---------------------------------|--------|-------|
| a) 0,6475 Gr. gaben Kohlensäure | 0,2534 | 39,14 |
| b) 1,1270 Gr. „ „ | 0,4416 | 39,18 |
| | Mittel | 39,16 |

VI. Magnesit aus Tyrol

| | | |
|---------------------------------|--------|-------|
| a) 0,3885 Gr. gaben Kohlensäure | 0,1954 | 50,30 |
| b) 0,7409 Gr. „ „ | 0,3730 | 50,34 |
| | Mittel | 50,32 |

VII. Staffelit von Staffel

| | | |
|---------------------------------|---------------------------|------|
| a) 0,5383 Gr. gaben Kohlensäure | 0,0089 | 1,66 |
| b) 0,3083 Gr. „ „ | 0,0052 | 1,69 |
| c) 0,4605 Gr. „ „ | 0,0074 | 1,61 |
| | Mittel der 3 Bestimmungen | 1,65 |

Zur Controle dieser Kohlensäurebestimmungen wurden die gleichen Mineralien einer genauen quantitativen Analyse unterzogen, deren Ergebnisse nachstehend folgen; zugleich ist die Summe der für die einzelnen Basen berechneten

Kohlensäuremengen mit der gefundenen Kohlensäure verglichen.

ad. II. Calcit aus Island:

| | Gefunden | Den Basen entspr. Kohlens. |
|-----------------------|---------------|-------------------------------|
| Kalk | 55,89 | 43,91 |
| Magnesia | 0,13 | 0,14 |
| Kohlensäure | 44,07 | <u>44,05</u> |
| Summe | <u>100,09</u> | |

ad. III. Dolomit aus dem Zillerthal:

| | | |
|------------------------|--------------|--------------|
| Unlöslich | 0,12 | — |
| Eisenoxydul | 1,80 | 1,10 |
| Manganoxydul | 0,11 | 0,07 |
| Kalk | 30,36 | 23,86 |
| Magnesia | 20,28 | <u>22,32</u> |
| Kohlensäure | <u>47,28</u> | <u>47,35</u> |
| Summe | <u>99,95</u> | |

ad. IV. Dolomit aus Freiberg in Sachsen (Perlspath):

| | | |
|------------------------|--------------|--------------|
| Unlöslich | 0,42 | — |
| Wasser | 0,80 | — |
| Eisenoxydul | 3,43 | 2,10 |
| Manganoxydul | 1,00 | 0,62 |
| Kalk | 33,01 | 25,94 |
| Magnesia | 14,93 | <u>16,42</u> |
| Kohlensäure | <u>44,98</u> | <u>45,08</u> |
| Summe | <u>98,57</u> | |

ad. V. Siderit aus Ungarn:

| | | |
|------------------------|---------------|--------------|
| Unlöslich | 0,23 | — |
| Eisenoxydul | 54,55 | 33,34 |
| Manganoxydul | 1,82 | 1,13 |
| Kalk | 0,34 | 0,27 |
| Magnesia | 3,98 | <u>4,37</u> |
| Kohlensäure | <u>39,16</u> | <u>39,11</u> |
| Summe | <u>100,08</u> | |

ad. VI. Magnesit aus Tyrol:

| | Gefunden | Den Basen entspr. Kohlens. |
|-------------------|---------------|-------------------------------|
| Kieselsäure . . . | 0,57 | — |
| Eisenoxydul . . . | 4,04 | 2,46 |
| Manganoxydul . . | 0,51 | 0,31 |
| Kalk | 0,42 | 0,33 |
| Magnesia | 44,15 | 48,56 |
| Kohlensäure . . . | 50,32 | 51,66 |
| Summe | <u>100,01</u> | |

Die auf die Basen berechnete Kohlensäure musste hier voraussichtlich die gefundene Menge übertreffen, weil das Mineral beim Auflösen in Salzsäure Kieselsäure in Flocken ausscheidet, und folglich ein Theil der Basen an Kieselsäure gebunden.

ad. VII. Staffelit von Staffel:

| | | | |
|---|---------------|---------------------|---------------|
| Kalk | 53,79 | | |
| Magnesia | 0,12 | Kohlens. Kalk . . . | 3,75 |
| Kali | 0,02 | Fluorcalcium . . . | 8,06 |
| Phosphors. Thonerde . | 0,25 | Phosphors. Kalk . | 84,69 |
| Phosphorsäure . . . | 38,91 | Phosphors. Magnesia | 0,26 |
| Fluor ⁶⁾ | 3,93 | Phosphors. Thonerde | 0,25 |
| Chlor | 0,02 | Chlor | 0,02 |
| Kohlensäure. | 1,65 | Kali | 0,02 |
| Wasser | 3,07 | Wasser. | 3,07 |
| | <u>101,76</u> | | <u>100,12</u> |
| Sauerstoffaequivalent des Fluors | 1,65 | | |
| | <u>100,11</u> | | |

6) Das Fluor wurde nach der Methode von H. Rose (Handbuch der analyt. Chemie 6. Aufl. Leipzig 1871 S. 576) bestimmt, nur wurden phosphors Silber und Fluorcalcium statt mit unterschwefligsaurem Natron mit Cyankalium getrennt.