Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Kohlensäure.

Von

J. K. PHELPS.¹

In einer früheren Abhandlung aus unserem Laboratorium zeigten wir,² daß sich das Kohlendioxyd quantitativ bestimmen läßt, wenn man dasselbe unter den dort beschriebenen Verhältnissen durch Baryumhydroxydlösung absorbiert, den Überschufs des Hydroxyds auswäscht und das Karbonat in das Sulfat überführt und zur Wägung bringt. Die hauptsächliche Schwierigkeit bei dieser Methode lag in dem Umstand, daß das Baryum Karbonat aus kalten Lösungen in so fein verteiltem, nicht krystallinischem Zustand ausfällt, daß es außerordentlich zeitraubend und umständlich ist, das Hydroxyd durch Waschen vollkommen zu entfernen. Die Möglichkeit, den Überschufs des Hydroxyds durch Jod zu neutralisieren und dann den Überschufs von Jod volumetrisch zu bestimmen, gab Veranlassung zu den im folgenden beschriebenen Versuchen. Der Prozeß verläuft nach dieser neuen Methode in drei Phasen. Zunächst wird die Kohlensäure in Freiheit gesetzt und dann in einem teilweise evakuierten Kolben durch Baryumhydroxydlösung absorbiert. Das überschüssige Hydroxyd wird durch Hinzufügen von Jodlösung in das Jodid und Jodat übergeführt und schließlich das überschüssige Jod mit Normallösung von arseniger Säure titriert. Die kalt gesättigte Baryumhydroxydlösung war in eine geräumige Flasche filtriert und wurde aus dieser zum Gebrauch durch einen kleinen zu diesem Zweck konstruierten Apparat, wie KREIDER ihn beschrieben hat, abgesogen resp. ausgepumpt. Die Luft, welche an Stelle der entnommenen Hydroxydlösung in die Flasche eintrat, war durch Kolben mit Pottaschelösung geleitet, um jede atmosphärische Kohlensäure zu entfernen. Der Gehalt der Baryumhydroxydlösung wurde in folgender Weise bestimmt: Man füllte 80—90 ccm einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung in ein Fläschchen, welches mit einem ein-

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

² Diese Zeitschr. 9, 356.

geschliffenen Stopfen versehen war, der eine innere bis fast auf den Grund der Flasche reichende Röhre enthielt, während eine äußere Röhre den Kolben mit einem WILL-VARENTRAPP'schen Absorptionsapparat verband. Eine bestimmte Menge der Baryumhydroxydlösung wurde nun aus einer Bürette durch einen verschließbaren Trichter eingeführt. Eine Ätherwaschflasche, bei welcher der Glasstopfen und die übrigen Verbindungen durch Gummi ersetzt worden sind, leistet an Stelle des Absorptionskolbens ebenfalls gute Dienste. Dieser wird mit Jodkaliumlösung beschickt, um ein Entweichen von Jod zu verhindern. Die Lösung wird einmal zum Kochen erhitzt, abgekühlt und der Überschufs an Jod durch $\frac{1}{10}$ -Normallösung von arseniger Säure bestimmt. Man darf annehmen, dafs bei dieser Reaktion das Jod auf das Baryumhydroxyd nach folgender Gleichung einwirkt:

Die Lösung mußte zum Kochen erhitzt werden, da sich Spuren des Hypojodids bildeten, welches erst in der Wärme in Jodid und Jodat zerfiel, in unveränderter Form aber auf die arsenige Säure eingewirkt haben würde.

Zur Entwicklung der Kohlensäure aus dem Karbonat erschien mir folgende Einrichtung am zweckmäfsigsten. Eine Flasche mit weitem Hals von ungefähr 75 ccm Inhalt war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, der einerseits einen durch Glashahn verschließbaren Trichter zur Einführung von Säure in die Flasche trug, andererseits eine solche von ca. 0.7 cm innerem Durchmesser, die kurz unter dem Stopfen kugelförmig erweitert war und zum Ableiten des entwickelten Gases diente. Diese äußere Röhre war durch Gummischlauch mit der oben beschriebenen Absorptionsflasche verbunden, und endigte in ein von KREIDER beschriebenes Ventil. Dieses war von einer weiteren Röhre umgeben und reichte bis fast auf den Boden der Absorptionsflasche hinab. Die zweite Öffnung des Stopfens der Absorptionsflasche enthielt eine mittels Klemmschraube verschließbare Glasröhre.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde eine abgewogene Menge des Karbonats in die Kochflasche eingebracht, der Absorptionsapparat mit einem Überschufs von ungefähr 7—10 ccm Baryumhydroxydlösung beschickt und nun, wie oben beschrieben, mit der Kochflasche verbunden. Nach Schließsen des den Trichter abschließenden Hahnes wurde der ganze Apparat evakuiert und der Druck mit einem Quecksilbermanometer gemessen. Eine Verminde-

rung des Druckes bis zu 250—300 mm genügte und war leicht durch die Wasserluftpumpe in 1 Minute zu erreichen. Es wurde dann eine genügende Menge Phosphorsäure — als nicht flüchtige Säure — mit ca. 50 ccm, durch Kochen sorgfältig von Kohlensäure befreitem Wasser zur Zersetzung des Karbonats in den noch verschlossenen Trichter gebracht. Nun liefs man die Säure vorsichtig in die Kochflasche eintreten und das in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd ging bei 5 Minuten langem Kochen vollständig in den Absorptionsapparat über. Durch häufiges Schütteln des letzteren und gute Wasserkühlung wurde die Absorption unterstützt und hierauf die Flasche wieder unter gewöhnlichen Druck gebracht, indem man durch den Trichter des Zersetzungskolbens kohlensäurefreie Luft einströmen liefs. Bei den unten angegebenen Versuchen von Tabelle I wurden die Ausführungsröhren des Absorptionsapparats nach dem Abnehmen durch Gummischlauch mit Kölbchen, die Pottaschelösung enthielten, verbunden, und der Apparat durch Wasser gekühlt. Das eine Kölbchen wurde entfernt, und an dessen Stelle eine bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit reichende Kapillarröhre eingeführt, durch welche man die Normal-Jodlösung zufliefsen liefs, bis das überschüssige Baryumhydroxyd neutralisiert war. Nun wurde von neuem mit einem Jodkaliumlösung enthaltenden Absorptionsapparat, wie oben bei der Einstellung der Baryumhydroxydlösung verbunden, zum Kochen erhitzt und wieder Jod hinzugefügt, bis nach weiterem Kochen die Lösung schliesslich deutlich gefärbt blieb. Nach dem Abkühlen bestimmte man den Überschufs an Jod durch Normallösung von arseniger Säure.

Tabelle I.

No.	Angewandtes CaCO_3 g	Angewandtes Ba(OH)_2 g	Gefundenes Ba(OH)_2 g	Gefundene CO_2 g	Fehler g	Korr. Fehler g
1	0.0501	0.2484	0.1604	0.0227	+0.0006	+0.0007
2	0.0500	0.2381	0.1508	0.0224	+0.0004	+0.0005
3	0.1022	0.3416	0.1675	0.0447	−0.0003	−0.0001
4	0.1026	0.3105	0.1351	0.0450	−0.0001	0.0000
5	0.2032	0.6181	0.2692	0.0896	+0.0002	+0.0004
6	0.2049	0.5761	0.2223	0.0908	+0.0006	+0.0008
7	0.5088	1.1301	0.2606	0.2232	−0.0007	0.0000
8	0.5015	1.0804	0.2245	0.2197	−0.0010	−0.0003
9	1.0032	2.0125	0.3004	0.4394	−0.0020	−0.0006
10	1.0064	2.0702	0.3538	0.4405	−0.0023	−0.0009

Bei den Versuchen No. 7, 8 und 9 wurde das Baryumhydroxyd gewichtsanalytisch bestimmt; bei den anderen Versuchen volumetrisch. Als Calciumkarbonat war isländischer Kalkspat in Form von kleinen Splittern verwandt, aber obgleich es das beste erhältliche Material war, wenigstens bedeutend besser als alle anderen käuflichen Calciumkarbonate, so ergab sich doch durch Überführung desselben in gebrannten Kalk, dafs es etwas zu wenig Kohlensäure enthielt. Der beobachtete Fehler von 0.0014 g für je 1 g des Karbonats ist in der letzten Reihe der Tabelle berücksichtigt.

Die zu niedrigen Zahlen bei den gröfseren angewandten Mengen von Karbonat gegenüber den hohen Zahlen bei den kleineren Mengen, weisen auf eine Einwirkung des Jods auf das ausgefallene Karbonat hin. Diese Einwirkung war gröfser auf das aus kalter Lösung ausgefällte Karbonat, denn als Baryumkarbonat unter den bei der Analyse gestellten Bedingungen gefällt, mit 10 ccm Jodlösung behandelt und dann gekocht wurde, ergab sich ein Verlust von 0.0044 g Jod (entsprechend 0.0008 g Kohlensäure). Als jedoch Baryumkarbonat durch Fällen in kalter Lösung, bis dieselbe saure Reaktion zeigte, bereitet wurde — also jedenfalls kein basisches Karbonat mehr vorhanden sein konnte —, ergab sich nach dem Waschen und Behandeln desselben mit 10 ccm Jodlösung ein Verlust von 0.253 g Jod, entsprechend 0.0044 g Kohlensäure. Es mufs also jedenfalls das Karbonat gekocht werden, bevor man das Jod zufügt.

Die Versuche der Tabelle II wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, jedoch mit folgenden Änderungen: Zunächst diente ein gewöhnlicher Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt, der mit einem Gummistopfen verschlossen war, an Stelle des umständlicheren Absorptionskolbens mit dem geschliffenen Stopfen zur Entwicklung der Kohlensäure. Die Lösung mit dem ausgefällten Karbonat wurde vor dem Hinzufügen des Jods zum Kochen erhitzt und mit dem Hinzufügen des Jods und abwechselndem Aufkochen so lange fortgefahren, bis die Lösung eine rote Farbe angenommen hatte. Bei dieser Behandlung ist eine Einwirkung des Jods auf das ausgefällte Karbonat ausgeschlossen oder wenigstens bis zu einem sehr geringen Grade verhindert. Jod geht in die Vorlage nicht über, doch ist eine solche unter allen Umständen anzuwenden, um die Lösung vor der äufseren Luft zu schützen. Eine stärkere Luftverdünnung ist nötig, wenn ein kleinerer Kolben benutzt wird, besonders wenn gröfsere Mengen

von Kohlensäure zu bestimmen sind. Ein Druck von 200 mm Quecksilber schien für diese Verhältnisse am besten geeignet und diesen hielten die Kolben von gewöhnlicher Dicke und 300 ccm Inhalt ohne Schaden aus.

Tabelle II.

No.	Angewandtes CaCO ₃ g	Angewandtes Ba(OH) ₂ g	Gefundenes Ba(OH) ₂ g	Gefundene CO ₂ g	Fehler g	Korr. Fehler g
1	0.5023	1.1385	0.2851	0.2190	-0.0020	0.0000
2	0.5056	1.1414	0.2801	0.2211	-0.0014	+0.0006
3	1.0011	2.0712	0.3704	0.4367	-0.0038	+0.0002
4	1.0030	1.8788	0.1736	0.4376	-0.0037	+0.0003

Das bei den letzten Versuchen angewandte Calciumkarbonat war das reinste im Handel erhältliche Produkt. Der der Korrektion in der letzten Reihe der Tabelle zu Grunde gelegte Fehler (0.0040 g Kohlendioxyd für 1 g Karbonat) war durch fünf nahezu übereinstimmende Analysen mit verschiedenen Mengen in dem größeren Apparat bestimmt. — Die ganze Methode läßt sich, wenn sie auch ein etwas vorsichtiges Arbeiten erfordert, ziemlich schnell ausführen: es überschritt die längste für eine Bestimmung notwendige Zeit niemals $\frac{3}{4}$ Stunden.

Es bleibt mir noch übrig, Herrn Prof. F. A. Gooch für die freundliche Unterstützung und wertvollen Ratschläge bei dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1896.