

Über Titration kleiner Kohlensäuremengen.

Von

Alfred Dorner.

Mit einer Abbildung im Text.

(Aus der medizinischen Klinik in Heidelberg.)

(Der Redaktion zugegangen am 4. November 1913.)

Bei den Versuchen über Zellatmung wird die Kohlensäureproduktion im hiesigen Laboratorium meist auf folgende Art gemessen: Die Zellsuspension wird in zwei gleiche Teile geteilt. Ein Teil wird sofort mit Phosphorsäure angesäuert und mit einem kohlensäurefreien Luftstrom bei Zimmertemperatur solange behandelt, bis keine Kohlensäure mehr abgegeben wird. Der mit Kohlensäure beladene Luftstrom passiert eine Barytlösung und gibt hier seine Kohlensäure ab. Aus der Titeränderung der Barytlösung berechnet sich die präformierte Kohlensäure. Durch den andern Teil wird eine passende Zeit lang und bei passender Temperatur ein kohlensäurefreier Luftstrom geleitet; dann wird mit Phosphorsäure angesäuert und weiter solange kohlensäurefreie Luft durchgeleitet, bis keine Kohlensäure mehr abgegeben wird. Der mit Kohlensäure beladene Luftstrom passiert eine Barytlösung und gibt hier seine Kohlensäure ab. Aus der Titeränderung berechnet sich die Summe der präformierten plus neugebildeten Kohlensäure und durch Subtraktion der präformierten Kohlensäure die neugebildete oder Atmungskohlensäure.

Die Methode, die also auf dem Pettenkoferschen Barytverfahren beruht, ist sehr einfach, wenn größere Kohlensäuremengen zu bestimmen sind. Handelt es sich dagegen um die Bestimmung von nur wenigen Milligrammen, so wird die Anordnung etwas komplizierter, im besonderen ist dann auf zweierlei zu achten:

1. Die Kohlensäure der Luft muß völlig ferngehalten werden; denn 100 ccm Laboratoriumsluft enthalten 0,1 mg

Kohlensäure und mehr, also einen erheblichen Bruchteil der zu bestimmenden Menge. Der Apparat muß deshalb vor Beginn des Versuchs mit kohlensäurefreier Luft gespült werden, Einfüllung der Titrierflüssigkeiten und Titration haben im kohlensäurefreien Luftstrom zu geschehen.¹⁾

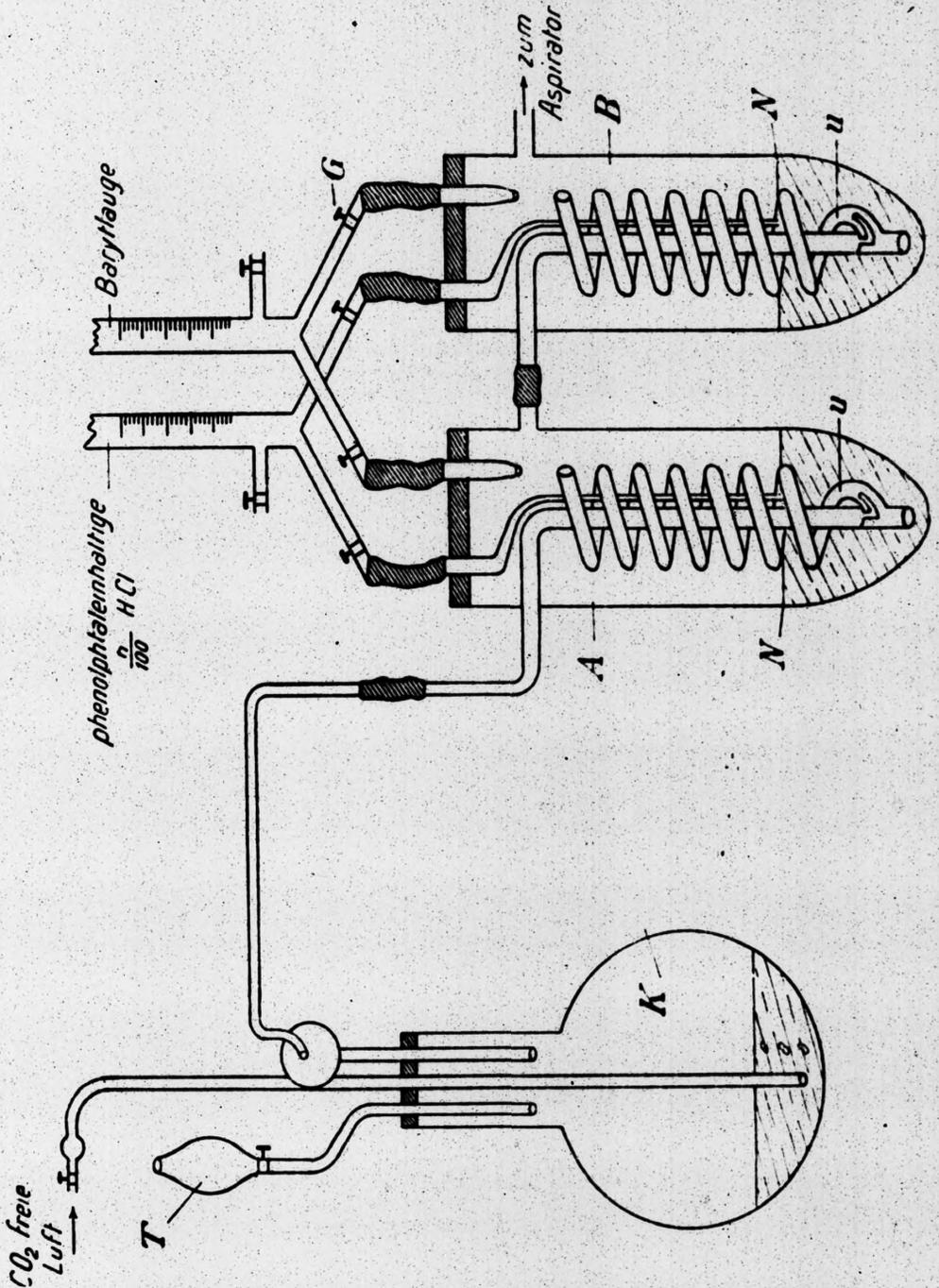
2. Damit die Titerabnahme der Barytlösung nicht zu klein wird, muß sehr verdünnte Barytlösung, etwa $\frac{1}{100}$ normale, benutzt werden. Solche Laugen absorbieren aus Gasgemischen, die nur einen minimalen Prozentsatz Kohlensäure enthalten, die Kohlensäure ziemlich langsam. Um trotzdem, ohne Anwendung allzu langer Absorptionswege, sicher zu sein, daß alle Kohlensäure absorbiert wird, wurde vorgeschlagen, die Barytlauge zu erhitzen.¹⁾

Wird nun auch die Kohlensäure in der Hitze schneller absorbiert, so haben wir doch im Laufe der Zeit gesehen, daß mit der Erhitzung der Barytlauge ein erheblicher Mißstand verbunden ist. Es ändert sich nämlich häufig der Titer der Barytlauge, weil die Gläser in der Hitze Stoffe an sie abgeben; auch wenn man ausgedämpfte Gläser benutzt, so nimmt der Titer bei Verwendung der gewöhnlichen Glassorten zu (es wird Alkali abgegeben), bei Verwendung von Jenaer Glas ab (es wird Säure abgegeben). Dazwischen findet man auch Gläser, die den Titer nur ganz unbedeutend ändern, und insbesondere sind lange gebrauchte Gläser resistenter gegen Barytlauge. Als viel günstiger erwiesen sich Gefäße aus Quarz, deren Verwendung jedoch nicht nur der hohe Preis im Wege steht, sondern auch die Unbequemlichkeit der Beschaffung und unsere Erfahrung, daß kompliziertere Gefäße nicht so genau nach Vorschrift angefertigt werden, wie Glasgefäße.

Unter diesen Umständen sind wir vom Erhitzen der Absorptionsflaschen wieder abgekommen. Wir verwenden jetzt hintereinander geschaltete, ausgedämpfte Flaschen aus gewöhnlichem Glas, in denen nach dem Prinzip der Walterschen Gaswaschflaschen der Absorptionsweg durch Schlangenhöhre verlängert wird, und die an ein Bürettenpaar in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise angeschlossen werden.

¹⁾ O. Warburg, Diese Zeitschrift, Bd. 61, S. 261 (1909).

Sowohl die Säurebürette, als auch die Barytbürette sind an ihren Enden gegabelt, die Gabelzinken tragen an ihren Enden Glashähne (G). An die Hähne schließen sich kapillare



Gummischläuche und an diese Glaskapillaren. Die mit der Salzsäurebürette verbundenen Kapillaren ragen tief in die Absorptionsgefäße hinein, während die mit der Barytbürette verbundenen kurz sind. Jedes Absorptionsgefäß erhält eine Säure- und eine Laugenkapillare. Das Volumen einer Absorptionsflasche

ist etwa 250 ccm, die absorbierende Barytlauge reicht bis zum Niveau N (wozu etwa 30 ccm Barytlauge nötig sind).

Die Kohlensäure entsteht durch Atmung oder durch Ansäuern in dem Kolben K. Die in K mit Kohlensäure beladene Luft nimmt dann ihren Weg durch die Schlangenrohre von A und B, Barytlauge vor sich herschiebend. Die unterste Windung der Schlangenrohre ist senkrecht nach oben gebogen, man ist dann sicher, daß alles Gas durch die Schlange geht und nicht zum Teil durch die untere Öffnung des Gaseinleitungsrohres dem Weg durch die Schlange ausweicht.

Die Salzsäure ist mit Phenolphthalein versetzt und genau $\frac{1}{100}$ normal. Die Barytlauge wird annähernd $\frac{1}{100}$ -normal in einem Jenaer Glaskolben heiß hergestellt und nach dem Abkühlen in die mit der Barytbürette verbundene Vorratsflasche übergeführt. Ihr genauer Titer wird im kohlenstofffreien Luftstrom mit $\frac{1}{100}$ -normal-Salzsäure bestimmt.

Bevor man die Anordnung benützt, überzeugt man sich durch einen blinden Versuch, daß sich der Titer der Barytlauge in den Absorptionsgefäßen bei Durchleitung kohlenstofffreier Luft, innerhalb der in Betracht kommenden Zeiten, nicht ändert.

Zur Bestimmung wird der Apparat zunächst mit kohlenstofffreier Luft gespült, indem man einen schnellen Luftstrom kohlenstofffreier Luft 10 Minuten durchgehen läßt; dann füllt man in jede Absorptionsflasche 30 ccm Barytlauge, dann durch den Tropftrichter T in den Kolben K die kohlenstoffbildende Flüssigkeit und eventuell Phosphorsäure, stellt den Luftstrom auf 150 ccm pro Minute und läßt ihn eine Stunde lang durch den Apparat durchgehen. Mehr als 3 mg Kohlensäure dürfen nicht vorgelegt werden. Nach einer Stunde titriert man, ohne den Luftstrom abzustellen. Aus der Titerabnahme in A und B berechnet sich die absorbierte Kohlensäuremenge (1 ccm $\frac{1}{100}$ -normal-Salzsäure = 0,22 mg Kohlensäure).

Das in der Barytlauge suspendierte Baryumcarbonat stört die Titration nicht, besonders da die Salzsäurekapillare in die Flüssigkeit hineinragt, und Kohlensäure, die sich an der Eintrittsstelle der Salzsäure aus Baryumcarbonat durch unvorsichtiges Zugeben von Salzsäure etwa entwickeln sollte, durch

die überschüssige Barytlauge wieder in Baryumcarbonat übergeführt wird. Natürlich darf nie soviel Salzsäure zugegeben werden, daß im ganzen ein Säureüberschuß entsteht.¹⁾

Die maximale Menge Kohlensäure, die bei bestimmten Dimensionen der Absorptionsflaschen und bei einer bestimmten Geschwindigkeit des Luftstroms vorgelegt werden darf, ohne daß Kohlensäure wegen unvollständiger Absorption verloren geht, muß bekannt sein. Die Prüfung geschieht mit reinen, nach Lunge hergestellten Sodalösungen, wobei dann statt des Tropftrichters T in den Kolben K die Spitze einer mit Sodalösung gefüllten Bürette²⁾ hineinragt. Der Kolben K enthält 10%ige ausgekochte Phosphorsäurelösung.

Verbrauchten beispielsweise 40 ccm einer reinen Sodalösung bei direkter Titration³⁾ 12,8 ccm $\frac{1}{100}$ -normal-Salzsäure, so wurde aus der gleichen Menge Sodalösung nach Ansäuern und Übertreiben der Kohlensäure in die Absorptionsflaschen hier ein Titerverlust entsprechend 12,6 bis 12,9 ccm $\frac{1}{100}$ -normal-Salzsäure gefunden, wenn die Geschwindigkeit des Luftstroms 150 ccm pro Minute war. Wurde dagegen bei gleicher Geschwindigkeit des Luftstroms die doppelte Menge Soda vorgelegt, so wurde nicht mehr alle Kohlensäure zurückgehalten.

Was die Genauigkeit der Bestimmungen anbetrifft, so ist der Fehler etwa 0,2 ccm auf die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ -normal-Salzsäure.

Die vorstehenden Versuche wurden auf Veranlassung von Herrn Dr. Warburg ausgeführt.

¹⁾ Bekanntlich reagiert Baryumcarbonat gegenüber Phenolphthalein etwas alkalisch. Baryumchlorid jedoch bringt, wie Sørensen fand (C. R. du Lab. de Carlsberg, Bd. 9, 3. Lieferung, S. 147), die Rotfärbung solcher Flüssigkeiten zum Verschwinden. Wie aus den Kontrollen hervorgeht, genügte bei unserer Anordnung die vorhandene Menge Baryumchlorid, um den Carbonatfehler zu vermeiden.

²⁾ Die Sodabürette wird in der üblichen Weise durch Natronkalkröhren gegen die Luftkohlensäure geschützt. Bezüglich der Anordnung vergleiche die Abbildung bei Warburg, loc. cit.

³⁾ Es wurde mit überschüssiger $\frac{n}{100}$ -HCl gekocht, nach dem Abkühlen Phenolphthalein zugegeben und mit Barytlauge zurücktitriert.
