

# Maßanalytische Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen.

Von

**Otto Warburg.**

Mit einer Tafel.

(Aus der medizinischen Klinik zu Heidelberg.)

(Der Redaktion zugegangen am 20. Juli 1909.)

Während der im Wasser gelöste Sauerstoff nach der Methode von Schützenberger und Risler recht genau (1 mg auf 4%) titriert werden kann, ist eine maßanalytische Bestimmung entsprechend kleiner Kohlensäuremengen bisher nicht beschrieben worden.

Ich habe das bekannte Verfahren von Pettenkofer so modifiziert, daß sich nunmehr die Kohlensäure etwa ebenso genau wie der Sauerstoff titrieren läßt. Hierbei kam mir besonders die Beobachtung zugute, daß heißes Barytwasser die Kohlensäure schneller absorbiert als kaltes; statt der langen Röhren konnte ich eine Schicht von wenigen Zentimetern zur Absorption benutzen und statt des  $\frac{1}{10}$ -normalen  $\frac{1}{80}$ -normales Barytwasser.

Absorptionsgefäß (Figur I): In eine Volhardsche Vorlage ist das Zuleitungsrohr a und das Ableitungsrohr b eingeschmolzen; b läßt sich mit dem Kugelrohr c durch einen Gummischlauch verbinden, der die Schraubenklemme k trägt. Das Gefäß ist aus Jenaer Glas; die kleine Kugel faßt etwa 25 ccm. Je nachdem man die Klemme k schließt oder öffnet, steigt die Absorptionsflüssigkeit in die Kugel oder sinkt in den Erlenmeyer zurück. Der Gummistopfen, der das Gefäß verschließt, wird von 2 Bürettenspitzen, ausgezogenen dickwandigen Kapillarröhren, durchbohrt. Die Bürettenspitzen sind durch einen Kapillarschlauch mit den Büretten verbunden; diese stehen mit den Vorratflaschen der Titrationsflüssigkeiten in Verbindung; statt

der üblichen Quetschhähne sind Glashähne nötig, in deren Verbindungsstellen Glas an Glas stößt. Jede Kommunikation mit der äußeren Luft wird in bekannter Weise mit Natronkalkröhren hergestellt.

**Titrationenflüssigkeiten.**  $\frac{1}{10}$ -normale Salzsäure wird mit ausgekochtem Wasser auf das 10fache verdünnt. Das Barytwasser wird so hergestellt, daß etwa 1 ccm 1,3 ccm  $\frac{n}{100}$ -HCl entspricht. Der Indikator, Phenolphthalein, wird der  $\frac{n}{100}$ -HCl zugesetzt. Man vermeidet so eine dritte Durchbohrung des Gummistopfens, der die Vorlage verschließt.

**Apparat:** Wenn es sich um die von einem Tier abgegebene Kohlensäure handelt, wird das Gefäß mit dem Tier direkt mit der Vorlage verbunden.

Soll die im Wasser gelöste Kohlensäure bestimmt werden, so wird die übliche Vorrichtung, Fraktionierkolben und Kühler, vorgeschaltet (Figur II). Die Verbindungen ergeben sich aus der Zeichnung. Die Luft passiert zuerst eine Wasserflasche mit Kalilauge (nicht in der Figur eingezeichnet) und dann ein etwa meterlanges, ziemlich breites Natronkalkrohr. Als Aspirator dient eine etwa 20 l fassende Standflasche. Zwischen Absorptionsgefäß und Aspirator ist eine Flasche mit Kalilauge oder ein Natronkalkrohr mit Kugel (zur Aufnahme von Wasser) eingeschaltet.

Die Titerstellung muß mit solchen Mengen ausgeführt werden, daß der Umschlag etwa in der gleichen Verdünnung stattfindet, wie bei dem Versuch. Man nimmt sie in kohlenstoffreiem Luftstrom vor (nachdem man im Laufe einer Stunde ca. 1800 ccm Luft durch den Apparat gesaugt hat).

**Einführung der Kohlensäure:** Im allgemeinen genügt es, die kohlenstoffhaltige Flüssigkeit durch einen Tropftrichter einzuführen, der in dem Gummistopfen des Fraktionierkolbens steckt.

Da es mir darauf ankam, die Methode zu prüfen, habe ich größere Vorsichtsmaßregeln angewandt. Ein 2 l-Kolben wurde bis zur Marke mit ausgekochtem Wasser gefüllt, dann reines, aus Bicarbonat in bekannter Weise hergestelltes Natriumcarbonat in abgewogener Menge zugegeben, verschlossen, um-

geschüttelt und dann sofort mit einer Bürette in der aus der Figur ersichtlichen Weise verbunden. *m* ist ein Glashahn.

Bestimmung: In den Fraktionierkolben wird etwas verdünnte Schwefelsäure gegeben und 1 Stunde im kohlensäurefreien Luftstrom gekocht. Dies muß immer dann wiederholt werden, wenn der Kolben längere Zeit mit kohlensäurehaltiger Luft in Berührung war. Dann läßt man erkalten, eine abgemessene Menge Barytwasser (in meinem Versuche ca. 23 cm) in die Vorlage einfließen und bringt das Absorptionsgefäß in das Bad, das auf 80° gehalten wird.<sup>1)</sup> Hierauf wird der Hahn *h* abgeschlossen, die Sodalösung zugegeben und der Inhalt des Fraktionierkolbens im Lauf von etwa 20 Minuten zum Sieden gebracht. Besonders kurz vor dem Sieden nimmt man die Flamme ab und zu fort, um die Geschwindigkeit der Gasentwicklung zu regulieren. Dann leitet man unter fortgesetztem Sieden 10 Minuten langsam und 30 Minuten schneller (1800 ccm pro Stunde) Luft durch den Apparat. Nach dieser Zeit wird das Absorptionsgefäß durch kaltes Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt, die Klemme *k* geöffnet und unter lebhaftem Schütteln titriert. Wenn fast Entfärbung eingetreten ist, wird *k* geschlossen. Die Flüssigkeit steigt in die Kugeln und spült sie aus. Jetzt wird *k* wieder geöffnet und auf völlig farblos titriert. Der Umschlag (von einem Schimmer rosa in einen scheinbar gelblichen Ton) ist auf  $\frac{1}{10}$  ccm zu erkennen.

Belege: In 2 l Wasser wurden 0,4939 g wasserfreie Soda gelöst. In 10 ccm dieser Lösung waren also 1,024 mg CO<sub>2</sub>, die 4,65 ccm  $n_{/100}$ -HCl äquivalent sind. (1 ccm  $n_{/100}$ -HCl = 0,22 mg CO<sub>2</sub>.) Wenn 10 ccm dieser Lösung vorgelegt wurden, nahm der Titer des Barytwassers um folgende, in Kubikzentimetern  $n_{/100}$ -HCl ausgedrückte Werte ab:

1. 4,7
2. 4,7
3. 4,9
4. 4,8
5. 4,8.

<sup>1)</sup> Man schützt die Büretten durch ein Kartonblatt vor Erwärmung.

Es wurde also durchschnittlich etwas zuviel  $\text{CO}_2$  gefunden. Wenn ich keine Soda vorlegte und durch den Apparat in das erhitzte Absorptionsgefäß Luft saugte, nahm der Titer des Barytwassers nicht ab. Hieraus sieht man, daß es nicht nötig ist, alle Gummiverbindungen zu vermeiden (in denen übrigens immer Glas an Glas stieß).

Wenn dagegen von dem Wasser, das zur Bereitung der Sodalösung benutzt war, 10 ccm vorgelegt wurden, nahm der Titer des Barytwassers um  $\frac{1}{10}$  ccm  $n/100$ -HCl ab. Es hat keinen Zweck, diesen Wert von den erhaltenen Zahlen abzuziehen, weil der Ablesungsfehler  $\frac{2}{10}$  ccm  $n/100$ -HCl beträgt.

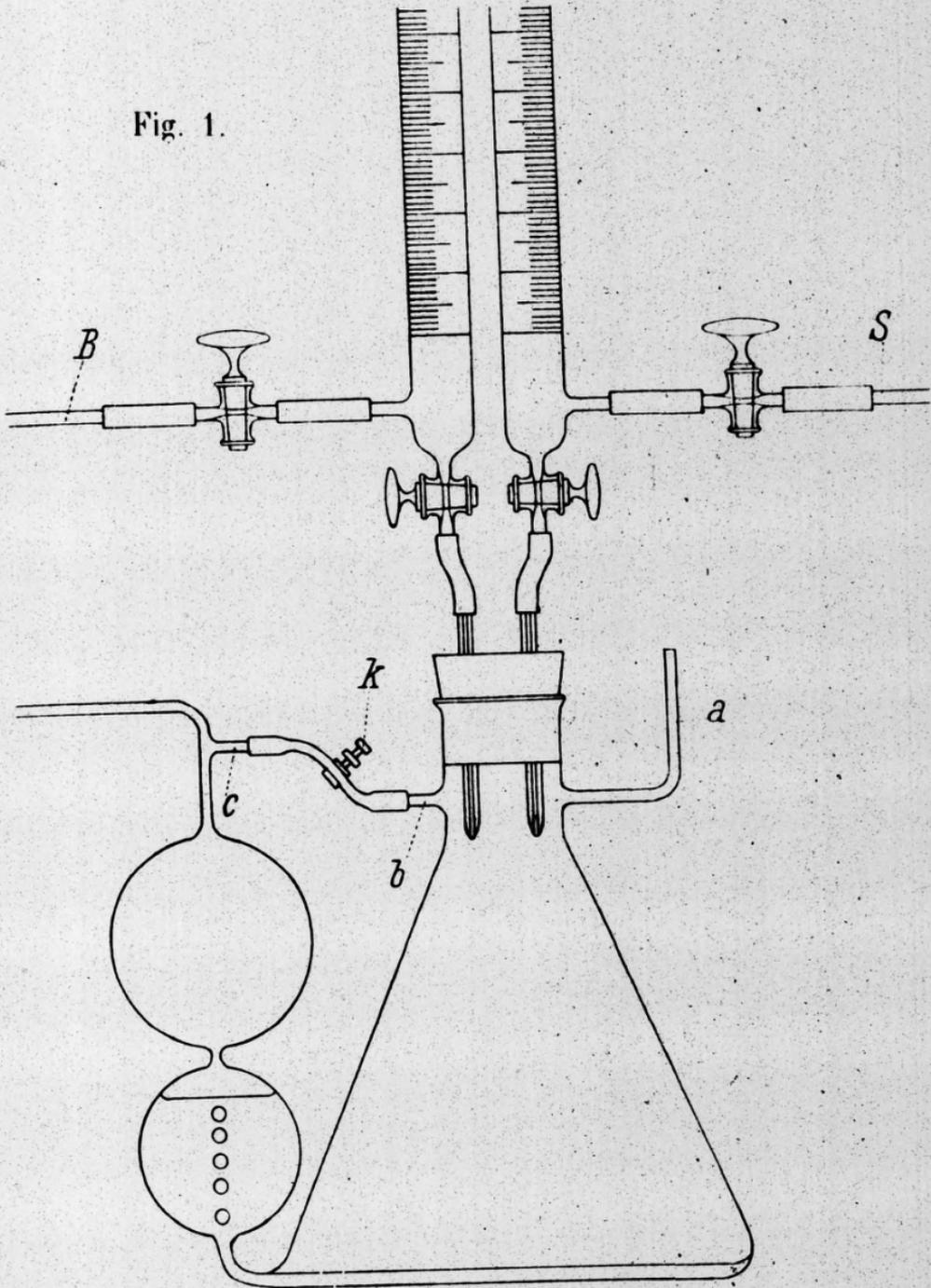
1 mg  $\text{CO}_2$  läßt sich also auf die beschriebene Weise auf 4 bis 5 % bestimmen. Mit der gleichen Genauigkeit läßt sich noch die doppelte Menge  $\text{CO}_2$  bestimmen; legt man größere Mengen vor, so werden die Resultate ungenauer. Natürlich steht nichts im Wege, den Inhalt der Kugel kleiner zu wählen und dann eine größere Anzahl Kugeln und also eine höhere absorbierende Schicht vorzulegen; ferner für größere Mengen stärkeres Barytwasser zu benutzen. Ich habe aber das Verfahren nach dieser Richtung nicht ausgearbeitet, weil für meine Zwecke nur Mengen bis zu 1 mg in Betracht kommen.

Die absolute Genauigkeit ist bei feinen gasanalytischen Apparaten größer; der Nachteil ist aber der, daß man für jeden Zweck einen besonderen Apparat braucht und daß die Methoden ungenau werden, wenn die Luftmengen, in denen sich die kleine Menge  $\text{CO}_2$  befindet, sehr groß sind. Für das angegebene Verfahren ist die Genauigkeit ganz unabhängig von der Luftmenge.

Der Fehler, den man bei den gewichtsanalytischen Methoden macht, ist mindestens 0,2 mg und kommt weniger von der Ungenauigkeit der Wagen, als daher, daß das Gewicht der Absorptionsapparate nicht hinreichend konstant ist.

Herrn cand. chem. Franzen danke ich auch hier für die Anfertigung der Zeichnungen.

Fig. 1.



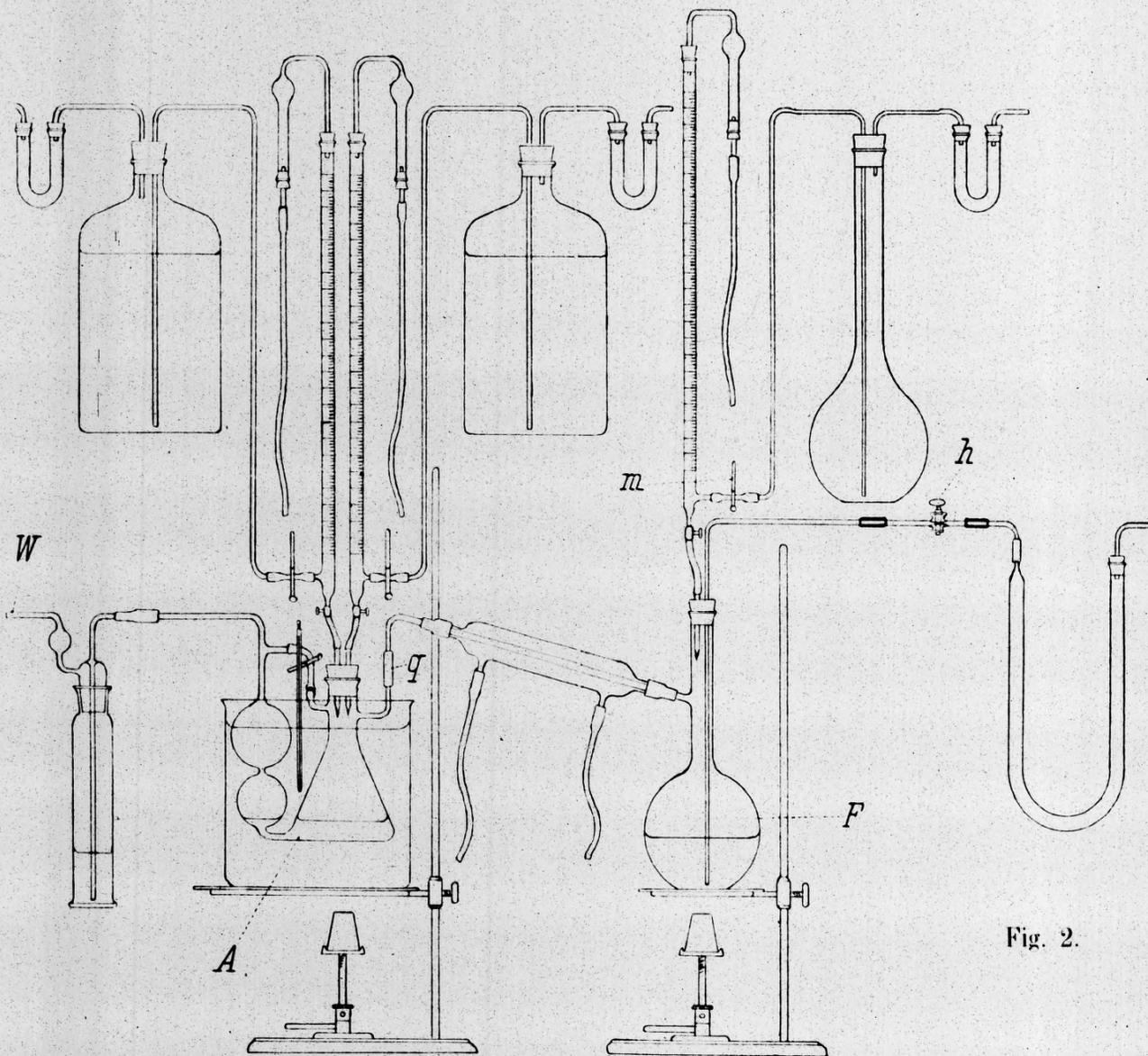


Fig. 2.