

Maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure.

Von J. Lindner und Fr. Hernler.

(Innsbruck.)

(Eingelangt am 18. April 1930.)

Vor längerer Zeit konnten wir an anderer Stelle¹⁾ einen Apparat und ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten auf maßanalytischem Wege, durch Auffangen mit Barytlaug und Titrieren des Laugenüberschusses, beschreiben. Der Vorgang war im wesentlichen einem älteren Vorschlag²⁾ zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer Substanzen entnommen. In der Folgezeit hatte die Bestimmungsmethode in geeigneter Anpassung in umfassenden Untersuchungen³⁾ über das fehlerhafte Auftreten kleiner Kohlensäuremengen in der Verbrennungsvorrichtung der organischen Elementaranalyse ausgezeichnete Dienste geleistet. Der Hauptvorteil lag darin, daß sich nicht nur der Nachweis kleinster Mengen zuverlässig gestaltet, indem das Ergebnis der Titration in unsicheren Grenzfällen durch den vorhandenen Beschlag von Bariumcarbonat gestützt wird, sondern auch darin, daß die quantitative Bestimmung an sich geringer Wirkungen durch beliebig lange zeitliche Ausdehnung der Versuche ermöglicht wird. Eine geringere Bedeutung war in diesen Untersuchungen einer vollständig exakten Erfassung der Kohlensäure beizulegen.

Die gesammelten Erfahrungen lehrten, daß einem Luftstrom mit kleinen Mengen von Barytlaug die Kohlensäure mit unvergleichlich größerer Sicherheit entzogen werden kann, als man auf Grund

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 462 (1927).

²⁾ Ztschr. anal. Chem. **66**, 305 (1925).

³⁾ s. besonders B. d. Deutsch. chem. Ges. **59**, 2562 (1926).

der unzählbaren Vorschläge zur Verbesserung der Kaliapparate annehmen würde. Es erschien lohnend, das bereits vielfach verwendete Verfahren auf seine absolute Genauigkeit zu prüfen, da ihm durch die Einfachheit der Einrichtung und Ausführung vielleicht auch eine Verwendbarkeit auf anderen Gebieten, besonders in der Physiologie, zukommen konnte.

Die Reduktion der ursprünglichen Einrichtung auf kleinere Kohlensäuremengen konnte natürlich in der Verwendung kleinerer Flüssigkeitsmengen oder verdünnterer Lösungen gesucht werden. Bei letzterem Ausweg macht sich die Erscheinung bemerkbar, daß die vorher nur geringe Neigung der Analysenergebnisse zu positiven Abweichungen sprunghaft in die Höhe geht und zu wahren Analysenfehlern führt. Der Grund liegt in der Wirkung von Kieselsäure, die von verdünnter Lösung in größerer Menge aufgenommen wird⁴⁾. Um dieser Störung zu begegnen und mit $n/20$ -Lösungen arbeiten zu können, verwendeten wir für die Barytlauge eine Flasche, die innen mit einem starken Paraffinüberzug versehen war.

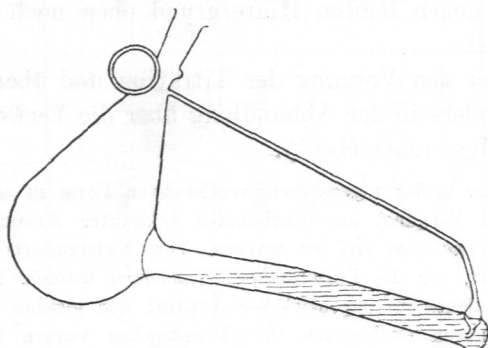
Als Mikrobüretten dienten uns zwei geeichte und überprüfte Meßpipetten von 2 cm^3 Inhalt mit $1/100$ -Teilung, die mit den Vorratsflaschen in üblicher Weise verbunden und zur Füllung und Entleerung unter Ausschluß der Außenatmosphäre eingerichtet waren. Ein Teilstrichabstand der Bürettenteilung entspricht in diesem Fall $0,011\text{ mg}$ Kohlendioxyd. Die Barytlauge enthielt nach den früheren Angaben⁵⁾ 1%, die Salzsäure 3% kristallisiertes Bariumchlorid.

Der Schwerpunkt der Aufgabe mußte von Anfang in der Einrichtung eines Gefäßes zum Auffangen der Kohlensäure und zum Titrieren erblickt werden, es ergab sich jedoch der einfache Ausweg, daß die bisher verwandten kleinen Barytvorlagen nach nebenstehender Figur beibehalten werden konnten. Die Dimensionen der angesetzten Absorptionsröhre sind so gehalten, daß sie bei einer Länge von 8 bis 9 cm etwa $2,5\text{ cm}^3$ Fassungsraum besitzt. Die Öffnung der Einleitungsröhre soll etwa 1,5 mm weit sein. In das Kölbchen wird ein Tropfen 0,1% ige Phenolphthaleinlösung gebracht, dann wird kohlenstofffreie Luft durchgeblasen und die Lauge, etwa $1,5$ bis 2 cm^3 , eingefüllt. Die Öffnungen werden natür-

⁴⁾ Ztschr. anal. Chem., 72, 135 (1927), und 78, 188 (1929).

⁵⁾ Ztschr. anal. Chem. 66, 356 (1925).

lich sofort verschlossen, in die obere Mündung wird ein kleines Röhrchen mit Natronkalk eingesetzt.



($\frac{1}{2}$ der nat. Größe.)

Um den Versuch in Gang zu setzen, wird das Absorptionsgefäß, zunächst in aufrechter Stellung, mit der erweiterten Öffnung der Einleitungsröhre, die in der Figur als Kreis erscheint, und mit Hilfe eines kleinen Kautschukstöpsels auf das Rohr dicht aufgesetzt, das zur Zuführung der kohlendensäurehaltigen Luft dient. Darauf wird es in die Stellung der Figur gebracht, so daß sich die Lauge im Absorptionsröhrchen sammelt und die Blasen ohne Stockung durch die Flüssigkeit wandern. Beim Auftreten starker Niederschläge muß dem Röhrchen unter Umständen später eine steilere Stellung gegeben werden.

Vorbedingung für die vollständige Absorption ist, daß die Blasen langsam und vor allem regelmäßig die Lauge passieren. Ist dies der Fall, so kann die Stromstärke bis auf 200 cm^3 in der Stunde gesteigert werden. Die Lauge kann jedenfalls bis zur Hälfte, bei vorsichtiger Arbeit auch noch darüber, für die Absorption ausgenützt werden.

Vor Abnahme des Kölbchens von der Zuleitungsröhre wird es wieder durch Drehen in die aufrechte Stellung gebracht. Man schließt die Einleitungsröhre mit einem Stöpsel, bringt den Niederschlag selbst möglichst vollständig in den Bauch des Kölbchens und titriert mit der Salzsäure auf schwach rot. Darauf setzt man zweckmäßig das Natronkalkröhrchen in die Öffnung des Einleitungsrohres ein und verschließt die andere Öffnung mit einem

reinen Stöpsel, erwärmt 10 Minuten im heißen Wasserbad, kühlt unter der Wasserleitung vollständig ab und titriert nun vorsichtig zu Ende, bis gegen lichten Hintergrund eben noch Rosafärbung zu erkennen ist.

Näheres über den Vorgang der Titration und über die Begründung ist besonders in der Abhandlung über die Verwendung in der Elementaranalyse angegeben⁶⁾.

Um die Methode in der angegebenen, verkleinerten Form zu erproben, wählten wir den früheren Vorgang, aus Carbonaten bekannter Zusammensetzung bekannte Kohlensäuremengen frei zu machen. Von Natriumcarbonat wurde eine Lösung hergestellt, der die Einzelproben entnommen wurden. Zur Entbindung der Kohlensäure diente ein improvisierter Apparat von gleicher Art, wie er für die Makroanalyse von Carbonaten (l. c.) angegeben worden ist. Kautschukverbindungen konnten hierbei nicht vollständig vermieden werden. Auch die Ausführung der Analysen entspricht den dortigen Angaben.

Die Salzsäure wurde genau $\frac{1}{20}$ normal gemacht. 1 cm³ davon erforderte bei der Titerstellung 1,0230 cm³ Barytlauge. An früherer Stelle wurde mit Hilfe der Salzsäure zunächst der Titer der Barytlauge mit Methylrot oder Methylorange bestimmt, darauf umgekehrt mit der Lauge der Titer der Säure unter Verwendung von Phenolphthalein. Dieser letztere Titer ergibt sich etwas höher als der unmittelbar bestimmte, und wenn man den Unterschied auf einen Kohlensäuregehalt zurückführt, ist für die Kohlensäuretitrationen folgerichtig der höhere Titer anzuwenden. Im vorliegenden Fall wurde die Berechnung zunächst mit der Zahl 1,0230 durchgeführt (Werte I). Die Werte fallen damit, wie zu erwarten, zu hoch aus und die Schwankungen um den Mittelwert von 0,003 mg deuten an sich auf die Verwendung eines falschen Umrechnungsfaktors hin. Auf Grund der mittleren Abweichung läßt sich nun in einfacher Weise der richtige Umrechnungsfaktor 1,0245 ermitteln. Er besitzt dieser Ableitung nach einen empirischen Charakter, doch äußert sich dieser Einschlag nur in einer Korrektur von 0,0015 auf 1,02. Für die richtige Berechnung ist, wie leicht ersichtlich, gerade dieser Umrechnungsfaktor mit größter Sorgfalt zu ermitteln. Für die weitere Rechnung sind hier wieder 0,011 mg auf 1 cm³ zugrunde gelegt

In die Tabelle ist mit Absicht die Reihe aufeinanderfolgender Versuche vollständig, mit Ausschluß eines einzigen groben Versagers, aufgenommen. Die Werte II erweisen ihre größere Wahrscheinlichkeit schon dadurch, daß der regelmäßige Gang naturgemäß verschwunden ist. Die absoluten Abweichungen liegen, mit Ausnahme der beiden ersten Versuche, im Bereich von + 0,002 und - 0,002 mg. In den Prozentangaben kann daher bei Kohlensäuremengen von 1 mg noch eine Genauigkeit von wenigstens

⁶⁾ Ebenda, S. 350 bis 360.

Tabelle.

Nr.	ms Carbonat	cm ³ Barytlauge		Salzsäure cm ³ n ₂₀ ¹	Auf CO ₂ ent- fällt Baryt- lauge		mg CO ₂				Fehler							
		Ver- braucht	umgerechnet		I	II	gefunden		in mg		in %							
							Ber.	I	II	I	II							
												I	II					
	Ms ₀₀₃																	
1	1,241 ₆	1,896	1,854	1,851	1,386	0,468	0,465	0,514 ₈	0,511 ₅	0,515 ₄	(-0,000 ₆)	(-0,003 ₉)	(-0,1 ₂)	(-0,7 ₆)				
2	1,241 ₆	1,802	1,762	1,759	1,296	0,466	0,463	0,512 ₆	0,509 ₃	0,515 ₄	(-0,002 ₈)	(-0,006 ₁)	(-0,5 ₄)	(-1,2 ₀)				
3	2,483 ₂	1,787	1,747	1,744	0,807	0,940	0,937	1,034 ₆	1,030 ₇	1,030 ₈	+0,003 ₂	-0,000 ₁	+0,3 ₁	-0,0 ₁				
4	1,241 ₆	1,722	1,683	1,681	1,212	0,471	0,469	0,518 ₁	0,515 ₉	0,515 ₄	+0,002 ₇	+0,000 ₅	+0,5 ₃	+0,1 ₀				
5	0,249 ₆	1,598	1,562	1,560	1,464	0,098	0,096	0,107 ₈	0,105 ₆	0,103 ₆	+0,004 ₂	+0,002 ₀	+4,0 ₅	+1,9 ₀				
6	1,241 ₆	1,676	1,639	1,636	1,168	0,471	0,468	0,518 ₁	0,514 ₈	0,515 ₄	+0,002 ₇	-0,000 ₆	+0,5 ₂	-0,1 ₂				
7	0,248 ₃	1,416	1,384	1,382	1,288	0,096	0,094	0,105 ₆	0,103 ₄	0,103 ₁	+0,002 ₅	+0,000 ₃	+2,4 ₃	+0,2 ₉				
8	0,248 ₃	1,462	1,430	1,427	1,332	0,098	0,095	0,107 ₈	0,104 ₅	0,103 ₁	+0,004 ₇	+0,001 ₄	+4,5 ₆	+1,3 ₃				
	CaCO ₃																	
9	1,558	1,895	1,853	1,850	1,227	0,626	0,623	0,688 ₆	0,685 ₃	0,685 ₁	+0,003 ₃	+0,000 ₂	+0,5 ₁	+0,0 ₃				
10	0,934	1,920	1,878	1,874	1,502	0,376	0,372	0,413 ₆	0,409 ₂	0,410 ₇	+0,002 ₉	-0,001 ₅	+0,7 ₀	-0,3 ₇				

$\pm 0,2\%$ erreicht werden, bei Mengen von 0,1 mg noch eine Genauigkeit von wenigstens $\pm 2\%$. In vielen Fällen physiologischer Untersuchungen dürfte dies über die im Experiment selbst erreichte Genauigkeit wesentlich hinausgehen.

In Anbetracht der einfachen Einrichtung und Behelfe, die hier verwendet wurden, kann übrigens angenommen werden, daß die Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode mit obigem nicht gegeben ist.