Zeitschrift: Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft = Bulletin de la Société Botanique Suisse

Herausgeber: Schweizerische Botanische Gesellschaft

Band: 42 (1933)

Heft: 1

Artikel: Eine vereinfachte Titrationsmethode zur Bestimmung der Kohlensäure bei Gaswechselversuchen

Autor: Geiger-Huber, Max

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-28399

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 23.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Eine vereinfachte Titrationsmethode zur Bestimmung der Kohlensäure bei Gaswechselversuchen.

Von *Max Geiger-Huber.*

(Aus dem Botanischen Institut der Universität Basel.)

Eingegangen am 5. April 1933.

Wer den Gaswechsel von Mikroorganismen oder auch von kleinen Organstücken studieren will, wird mit Vorteil die in neuerer Zeit beschriebenen Mikromethoden benützen (z. B. Warburg 1926; Ullrich und Ruhland 1928), die eine genaue und verhältnismässig rasche Bestimmung des Gasaustausches gestatten. Sollen dagegen bei Untersuchungen grössere Pflanzenteile oder ganze Pflanzen verwendet werden, so ist man, abgesehen von Versuchen in abgeschlossenem Raum, auf die im Prinzip schon von Kreusler (1885) angegebene Kohlensäuredifferenz-Methode angewiesen. Sie besteht bekanntlich darin, dass z. B. bei Atmungsmessungen ein CO_2-freier Luftstrom durch die Pflanzenkammer geschickt wird, der das produzierte CO_2 mit sich führt und in Absorptionsapparaten (z. B. Röhren mit Natronkalk, Pettenkoferröhren mit Bariumhydroxyd) wieder abgibt.

Die Bestimmung des CO_2 geschieht bei Gebrauch von Natronkalk durch Wägung, bei Verwendung von Bariumhydroxyd in der Weise, dass die Lauge aus den Röhren in CO_2-freie Glaszylinder gegossen wird, in denen sich das Bariumkarbonat im Verlaufe mehrerer Stunden absetzt; der überstehenden klaren Lauge werden dann Proben entnommen und titriert (siehe z. B. Grafe 1914, S. 299; Kostytschew 1924, S. 31 und 1926, S. 465; Kleinmann und Stern 1932, S. 151).

Die eben beschriebene Art der Titration und die dazu nötigen Vorbereitungen beanspruchen aber verhältnismässig viel Zeit, so dass lange Versuchsreihen mit vielen Einzelmessungen oft kaum ausgeführt werden können. Die in dieser Hinsicht günstigere Methode der CO_2-Absorption durch Natronkalk ist aber meiner Erfahrung nach bei Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen nicht immer genau genug, ausserdem hie und da unzuverlässig (siehe auch: Kostytschew 1924, Anm. S. 26).

Es wurde darum versucht, die titrimetrische Bestimmung der Kohlensäure derart zu vereinfachen, *dass sie nicht mehr Zeit erfordert als eine Wägung und doch die Genauigkeit nicht vermindert wird, noch etwa spezielle Absorptionsapparate nötig werden.*

Die nun ausgearbeitete, vereinfachte Methode erlaubt die Titration der Barytlauge *sofort nach dem Versuch;* ausserdem kann sie in ungefähr der *halben Zeit* durchgeführt werden wie vorher, so dass sie sich besonders für Untersuchungen über längere Zeiträume, aber mit kurzen Versuchsintervallen eignet. Die Methode hat sich bis jetzt bei einigen hundert Atmungsmessungen bewährt, und zwar bei wissenschaftlichen Untersuchungen (Geiger 1928), wie auch in physiologischen Uebungen mit Studenten.

Die Vereinfachung besteht darin, dass die *Gesamtmenge* der *karbonathaltigen* Lauge titriert wird, und zwar *sozusagen in der Absorptionsröhre selbst.* Das Umgiessen der Lauge, das Absetzenlassen des Karbonats, das Abpipettieren der Laugenportionen, sowie das Reinigen, Trocknen und CO_2-Freimachen der vorher nötig gewesenen Pipetten und Standgefässe kommt dadurch in Wegfall.

Der Gehalt der karbonathaltigen Lauge an Bariumhydroxyd kann gut bestimmt werden, sofern man dafür Sorge trägt, dass das Karbonat von der umgebenden Flüssigkeit nicht angegriffen wird. Man titriert daher nicht bis zum theoretischen Neutralpunkt, sondern z. B. nur bis zum Umschlagpunkt von Phenolphthalein (Treadwell 1923, S. 487, 489), der ja noch im alkalischen Gebiet liegt (pH zirka 8.5). Als besonders günstig erwies sich der Gebrauch von *Thymolphthalein* (1—3% alkoholische Lösung, Umschlagsgebiet pH 9.3—10.5, von farblos zu blau), weil dieser Indikator seiner geringen Löslichkeit wegen, praktisch unabhängig von der Konzentration, den Farbumschlag immer bei etwa pH 9.5 zeigt (Kolthoff 1926, S. 69, 82, 107). Ausserdem ist bei elektrischem Licht der Umschlagspunkt besser zu erkennen als bei Verwendung von Phenolphthalein.

Da das Volumen der Pettenkoferröhren nicht gross genug ist, um neben der Lauge auch die zur Neutralisation nötige Säure aufzunehmen, wird in einem Standkolben aus Jenenserglas titriert, in den nahe am Boden ein kurzes Glasrohr eingeschmolzen ist; dieses wird durch einen Gummischlauch mit der Pettenkoferröhre verbunden (siehe Abbildung). Der Kolben muss so gross sein, dass er nicht nur Lauge und Säure fasst, sondern auch erlaubt, die Flüssigkeit während der Titration zu schütteln.[1]

Die Titration geht nun folgendermassen vor sich :

Der Kolben wird CO_2-frei gemacht, indem man kurze Zeit einen kräftigen, kohlensäurefreien Luftstrom durchschickt. Inzwischen klemmt man die am Ende des Versuchsintervalles aus der Gaswechselapparatur genommene Pettenkoferröhre, die ja an den Enden mit

[1] In den meisten Fällen wurden die Pettenkoferröhren mit 60 ccm einer n/10 $Ba(OH)_2$ gefüllt, zu deren Neutralisation nach dem Versuch ja im Maximum 120 ccm n/20 HCl erforderlich waren; das Volumen des Kolbens betrug dementsprechend 250 ccm.

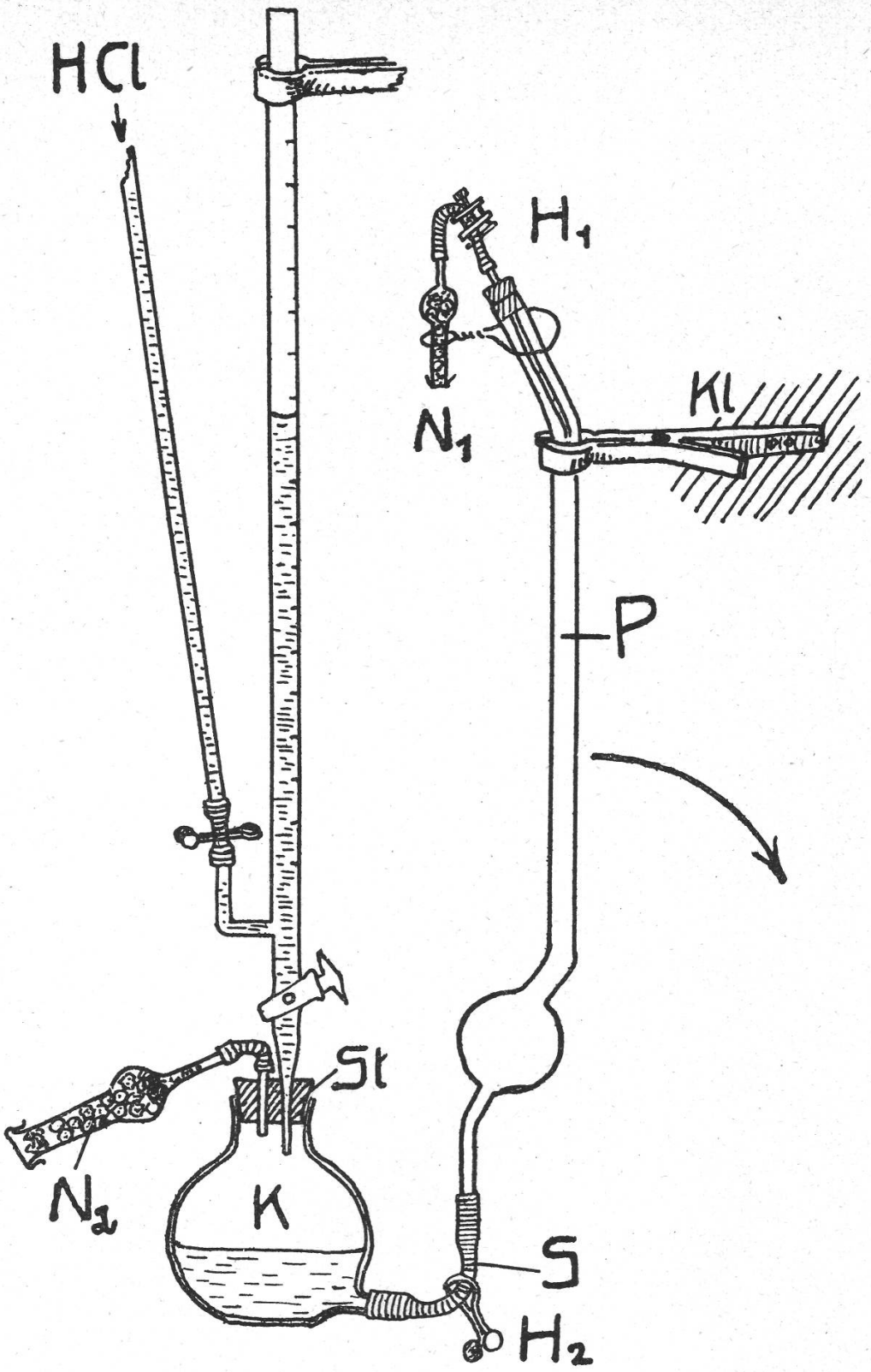

Abbildung 1.

Titrationseinrichtung. N_1, N_2: Natronkalkröhrchen; H_1, H_2: Quetschhahnen; Kl: Klammer; P: Pettenkoferröhre mit Schlauch S; K: Kolben mit Gummistopfen St.

Quetschhahnen abgesperrte Gummischläuche trägt, in die Klammer *Kl* ein, Kapillare nach oben. In den Gummischlauch der Kapillare wird das kleine Natronkalkrohr N_1 gesteckt und dann der Quetschhahn H_1 geöffnet. Nun stellt man den Meniskus der Säure auf den Nullpunkt der Bürette ein, ausserdem wird der Kolben *K*, nachdem man etwas $BaCl_2$ *pro analysi* hineingegeben hat[1], an den Gummistopfen *St* angeschlossen und dann der Gummischlauch *S* der Pettenkoferröhre mit dem Tubus des Kolbens verbunden. Das Anschliessen des Kolbens soll schnell und sorgsam geschehen, damit er sich nicht wieder mit kohlensäurehaltiger Luft füllt. Den Indikator, allenfalls auch das $BaCl_2$, gibt man schon beim Einfüllen der Lauge in die Pettenkoferröhre.

Oeffnet man nun den Quetschhahn H_2, so fliesst die karbonathaltige Lauge aus der Röhre in den Kolben, indem durch das Natronkalkrohr N_1 kohlensäurefreie Luft nachströmt. Da die Gesamtmenge der Lauge titriert wird, die Bestimmung also nicht wiederholt werden kann, müssen Uebertitrationen sorgfältig vermieden werden. Um zu verhindern, dass grössere lokale Säureanhäufungen entstehen, die das Karbonat auflösen könnten, lässt man die Säure *langsam einfliessen* und *schüttelt den Kolben ständig*, was leicht gelingt, wenn die Bürette an ihrem *oberen* Ende eingeklemmt wird.

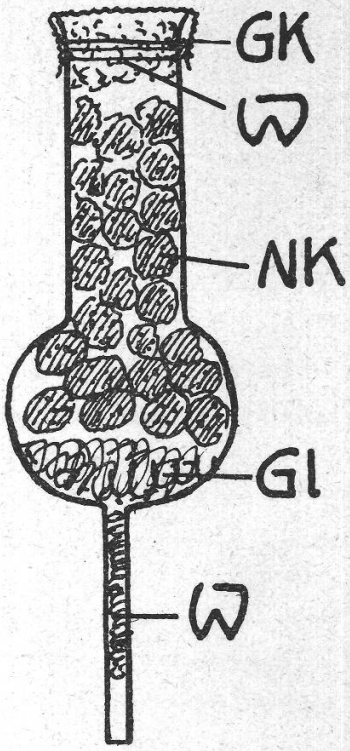

Abbildung 2.
Natronkalkröhrchen.
Gk: Gazekappe; W: Watte; Gl: Glaswolle; Nk: Natronkalk.

Nach Beendigung der Titration im Kolben wird noch die in der Pettenkoferröhre haftengebliebene Lauge herausgespült, und *zwar mit der im Kolben vorhandenen Flüssigkeit selbst*, welche ja, Titration mit Salzsäure vorausgesetzt, nur Bariumchlorid enthält. Es ist darum nicht zu befürchten, dass, wie es allenfalls beim Ausspülen mit *Aqua destillata* der Fall wäre, wesentliche Teile des beim Versuch ausgefallenen $BaCO_3$ in Lösung gehen. Zum Ausspülen der Lauge wird die Röhre aus der Klammer (an Schrank oder Schaft befestigte Reagensglasklammer eignet sich sehr gut!) genommen und in Richtung des Pfeiles (siehe Abbildung) gesenkt, wobei *gleichzeitig* der Gummistopfen mit der Kapillare etwas gelüftet wird. Dies ist notwendig, weil in der Kapillare stets ein paar Tropfen Lauge zurückbleiben, die von der sonst durch das

[1] Die Menge des $BaCl_2$ richtet sich nach dem Endvolumen der im Kolben vorhandenen Flüssigkeit und soll so gross sein, dass auch bei starker Atmung, also bei Maximalwerten an ausgefälltem $BaCO_3$ dieses möglichst unlöslich bleibt (siehe Treadwell, 1919, p. 19 ff.).

Natronkalkrohr N_1 entweichenden Luft mitgerissen würden und so der Bestimmung verloren gingen. Wenn genügend Flüssigkeit in die Röhre eingedrungen ist, wird der Stopfen mit der Kapillare aufgesetzt und *zugleich* dieser Teil der Röhre etwas gehoben, worauf durch N_1 Luft einströmt und die Laugentropfen der Kapillare in die Röhre hineinreisst. Wird dann mit der linken Hand der Schlauch *S* abgeklemmt, so kann die Röhre, bei sorgfältigem Nachlassen des Druckes auf *S* auch die Kapillare, ausgespült werden. Klemmt man hierauf die Röhre in der alten Lage in *Kl* ein, so fliesst die nunmehr wieder gefärbte Flüssigkeit in den Kolben zurück und kann titriert werden. Die Luft im Kolben bleibt während der eben beschriebenen Manipulationen kohlensäurefrei, da sie ja nur durch N_2 ein- und ausströmen kann.

Die zweite Titration verbraucht im allgemeinen nur wenig Säure, so dass ein nochmaliges Ausspülen der Pettenkoferröhre in der beschriebenen Art vollkommen genügt, um auch den letzten Rest von Bariumhydroxyd herauszubekommen; in fast allen Fällen bleibt beim zweiten Spülen die Flüssigkeit farblos. Wird zur Titration mehr als eine Bürette voll Säure benötigt, so verwende man automatische Füllung der Bürette (Treadwell 1923, Abb. S. 480) und stelle den Meniskus der Säure auf einen Teilstrich zwischen 0 und z. B. 2 ccm ein und nicht auf 0 selbst, weil man sonst Gefahr läuft, mit dem Meniskus in den ungraduierten Teil der Bürette hineinzukommen und dann den Kolben abnehmen zu müssen.

Wenn man mehrere Kolben besitzt, so dass während der Titration stets wieder ein neuer CO_2-frei gemacht werden kann, so gelingt es nach einiger Uebung, in einer Stunde den Inhalt von 3—4 Röhren zu titrieren, sowie Kolben und Röhren zu neuem Gebrauch fertig zu machen; da die *Gesamtmenge* der Lauge titriert wird, ist es ja nicht nötig, dass die Röhren absolut trocken sind.[1]

Um genau und rasch arbeiten zu können, empfiehlt es sich, auf folgendes acht zu geben:

Man verwende nur peinlich saubere und genaue Büretten, bei denen man den Fehler der Parallaxe vermeiden kann. Die Titrationen führe man immer in der *gleichen* Weise aus, wobei auch besonders darauf zu achten ist, dass die Ausflussgeschwindigkeit der Lauge resp. der Säure beim Füllen der Röhre, wie auch beim Titrieren stets dieselbe bleibt. Von Zeit zu Zeit ist es natürlich auch nötig, die Schlauchverbindungen zu erneuern und die Natronkalkröhrchen frisch zu füllen.

Was die Genauigkeit der mit dieser Methode erhaltenen Resultate anbetrifft, so ist sie meiner Erfahrung nach ebenso gross, wie bei der

[1] Es spielt eben darum auch keine Rolle, wenn bei langen Versuchsintervallen die Lauge durch Kondenswasser verdünnt, oder wenn ihr durch einen getrockneten Luftstrom etwas Wasser entzogen wird und sie dann an Konzentration zunimmt.

gewöhnlichen Art des Titrierens; es fallen ja auch alle Fehler weg, die sonst beim Umschütten und Abpipettieren der Lauge gemacht werden, und da man ausserdem die Gesamtmenge der Lauge titriert, so fallen die Ablesungsfehler nicht so stark ins Gewicht. Bei Bestimmung der Atmung von Pflanzen, deren Kohlensäureabgabe pro Intervall (also pro Röhre !) 2—15 mg CO_2 betrug, konnten die Werte auf zirka 0.2 mg genau bestimmt werden; verwendet wurde n/10 $Ba(OH)_2$ und n/20 HCl. Es ist aber zu bedenken, dass in diesem angegebenen Wert nicht nur der Fehler der Titration, sondern auch derjenige der Gaswechselapparatur enthalten ist, der ja in den meisten Fällen den grössern Teil ausmacht.

Der Nachteil der neuen, vereinfachten Methode, dass nämlich keine Kontrolltitrationen ausgeführt werden können, ist nicht von Bedeutung, da er durch sauberes und vorsichtiges Arbeiten leicht wettgemacht werden kann.

Literaturverzeichnis.

1928 Geiger, M.: Beitr. z. Kenntnis d. Physiologie keimender Samen I. Jahrb. wiss. Bot. **69**, S. 331—356.

1914 Grafe, V.: Ernährungsphysiolog. Praktikum d. höheren Pflanzen. Berlin.

1932 Kleinmann, H. und Stern, K. G.: Gas- und Mikrogasanalyse. In: Klein, G.: Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. **2**, S. 151.

1926 Kolthoff, I. M.: Der Gebrauch der Farbindikatoren. Berlin.

1924 Kostytschew, S.: Pflanzenatmung, Berlin.

1926 — Pflanzenphysiologie, Bd. **1**.

1885 Kreusler: Ueber eine Methode zur Beobachtung der Assimilation und Atmung der Pflanzen und über einige diese Vorgänge beeinflussende Momente. Landwirtschaftl. Jahrb. **14**, S. 913—965.

1919 Treadwell: Analytische Chemie, Bd. **2**, Leipzig und Wien.

1923 — Analytische Chemie, Bd. **1**, Leipzig und Wien.

1928 Ullrich, H. und Ruhland, W.: Mikrorespirometrische Untersuchungen an höhern Pflanzen I, Planta **5**, S. 360—380.

1926 Warburg, O.: Ueber den Stoffwechsel der Tumoren. Berlin.