Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 7.

1. Oktober 1912.

Band 24.

Über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Titration mit Alkalien und Phenolphthalein.

Von

Dr. J. Tillmans und O. Heublein.

Mitteilung aus der Chemisch-hygienischen Abteilung (Abteilungsvorsteher: Dr. J. Tillmans) des Städtischen Hygienischen Institutes, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. M. Neisser).

[Eingegangen am 13. August 1912.]

Die Methode der Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Titration mit Alkalien unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator ist in der deutschen Literatur zuerst von Trillich¹⁾ angegeben worden. Es hat sich allmählich über dieses Thema eine große Literatur angesammelt. Auch wir haben uns vor einiger Zeit mit der Frage beschäftigt²⁾. Wir verfahren in der Weise, daß wir in selbst hergestellten Calcium- und Magnesiumbicarbonatlösungen bis zu 10° deutscher Härte und bis zu etwa 60 mg freier Kohlensäure einmal die Gesamt-Kohlensäure nach Winkler, dann die Bicarbonat-Kohlensäure nach Lunge bestimmten, womit wir in der Differenz einwandfrei die wirklich vorhandene freie Kohlensäure hatten. Diese Differenz verglichen wir nun mit den durch direkte Titration erhaltenen Werten, wobei sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung ergab. Daß Calcium- und Magnesiumbicarbonat unter den von uns angewendeten Bedingungen auf Phenolphthalein neutral reagiert, zeigten wir in der Weise, daß wir die Bicarbonate durch Regnen von der überschüssigen freien Kohlensäure befreiten. Diese gegen Phenolphthalein neutral reagierenden geeigneten Lösungen untersuchten wir ebenfalls nach Winkler und Lunge, wobei sich ergab, daß die beiden Werte praktisch gleich waren, also freie Kohlensäure nicht vorhanden war.

Vor kurzem hat H. Noll³⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in der er nachgewiesen hat, daß bei der Titration die Stärke des Phenolphthaleins von großem Einfluß ist. Noll kommt zu dem Schluß, daß „für Gebrauchswässer mit einer temporären Härte bis zu 14° deutsch mit Phenolphthaleinlösungen von 1:1000 bis 1:2000, von denen 0,5 ccm für 200 ccm Wasser zur Verwendung kommen müssen, approximative und

¹⁾ Trillich, Die Münchener Hochquellenleitung aus dem Mangfalltal. München 1890, M. Rieger'sche Universitätsbuchhandlung. — Emmerich und Trillich: Anleitung zu hygienischen Untersuchungen. 3. Auflage, München 1902, M. Riegers'sche Universitätsbuchhandlung.

²⁾ Diese Zeitschrift 1910, 20, 617.

³⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1912, 25, 998.

für die Praxis brauchbare Werte erhalten werden. Bei Wässern mit sehr grosser temporärer Härte muß die Stärke der für diese Wässer brauchbaren Phenolphthaleinlösungen erst durch einen Versuch festgelegt werden“.

Noll hat sich auch mit unserer Arbeit beschäftigt. Er erklärt, daß wir die von uns verwendete Phenolphthaleinstärke und Menge nicht angeben, und nimmt an, daß wir wahrscheinlich auch, wie verschiedene Autoren vorschreiben, Phenolphthalein 1:30 verwendet hätten. Er schließt das aus folgendem Satz unserer Arbeit: „Auf Phenolphthalein reagierten die gereinigten Bicarbonatlösungen neutral. 200 ccm der Flüssigkeit, mit Phenolphthalein versetzt, ergaben mit 1 Tropfen Kalkwasser eine bleibende Rotfärbung“. Wir bemerken dazu, daß in dem Laboratorium, in dem die Wasseruntersuchungen ausgeführt werden, bisher überhaupt nur eine Phenolphthaleinlösung von 1:1000 vorhanden war. Da diese Lösung für Kohlensäurebestimmungen stets angewendet wurde, so konnten uns die großen Unterschiede, wie sie Noll beim Titrieren mit starken Phenolphthaleinlösungen erhalten hat, nicht auffallen. Auch wir hatten jedoch schon bemerkt, daß die Phenolphthaleinmenge nicht gleichgültig ist. Wir haben zwar in unserer damaligen Arbeit keine Angaben gemacht, hielten es aber in einer späteren Arbeit¹⁾ für geraten, dieses nachzuholen. In dieser Arbeit war auf den großen Vorzug hingewiesen worden, den das Titrieren von Sodalösungen in geschlossenen Kölbchen gegenüber dem Titrieren im offenen Glase besitzt. Wir gaben damals in einer Fußnote an: „Die Indikatoren wurden in alkoholischer bzw. in wässriger Lösung 1:1000 verwendet. Auf etwa 200 ccm Titrierflüssigkeit wurden 10 Tropfen Phenolphthalein und 2 Tropfen Methylorange genommen.“ So sind wir auch bei der Bestimmung der freien Kohlensäure verfahren. Auch die Prüfung der gereinigten Bicarbonatlösungen geschah so, als ob die freie Kohlensäure titriert werden sollte. 200 ccm der gereinigten Lösungen wurden in ein 200-er Kölbchen eingefüllt, dann mit etwa 10 Tropfen Phenolphthalein 1:1000 versetzt und nach Zusatz von 1—2 Tropfen Kalkwasser umgeschüttelt. Wäre nun starkes Phenolphthalein verwendet worden, wie Noll annimmt, so müßte schon, ohne daß Alkali zugegeben worden wäre, nach Noll's Befunden eine Rotfärbung aufgetreten sein. Diese Erscheinung hätte dann nur so gedeutet werden können, daß schon ein Teil der Bicarbonat-Kohlensäure durch das Regnen entfernt worden wäre. Dabei hätte aber auch eine Trübung durch Ausfallen von neutralem kohlensaurem Kalk eintreten müssen. Da aber die Lösungen stets klar waren, so wären wir durch einen derartigen Widerspruch wohl veranlaßt worden, der Sache näher nachzugehen. Auch aus einer anderen Stelle unserer Arbeit konnte geschlossen werden, daß nur dünnes Phenolphthalein verwendet wurde. Wir haben nämlich angegeben, daß Natriumbicarbonat gegen Phenolphthalein neutral reagiert, eine Tatsache, welche nach Noll's Befunden ja nur bei dünnem Phenolphthalein richtig ist. Mit aller Bestimmtheit folgt aber aus den weiter angegebenen Untersuchungsergebnissen, daß das von uns verwendete Phenolphthalein die richtige Stärke hatte. Wie schon erwähnt, wurde in den gegen Phenolphthalein neutralen oder eben alkalischen Lösungen die Gesamt- und die Bicarbonat-Kohlensäure ermittelt. Diese beiden Werte stimmten vollauf überein. Entsprechendes ergab sich bei den Bicarbonatlösungen, die freie Kohlensäure enthielten. Der Wert der Titration mit Kalkhydrat stimmte vorzüglich mit der Differenz aus der gesamten und Bicarbonat-Kohlensäure überein. Da sich nun beim Nachmessen unserer

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1911, 24, 874.

Tropfflasche ergab, daß 10 Tropfen Phenolphthalein 0,28 ccm sind, so entspricht die von uns verwendete Phenolphthaleinmenge 0,56 ccm einer Phenolphthaleinlösung 1:2000 auf 200 ccm Titrierflüssigkeit. Diese Menge liegt innerhalb der Grenzen, die Noll für annähernd brauchbar erklärt.

Noll gibt die Vorschriften einer Anzahl von Autoren für die bei der Titration zu verwendende Phenolphthaleinstärke an. Unter anderem schreibt er, daß der Autor der Methode, Trillich, eine Phenolphthaleinlösung 1:30 vorschreibe¹⁾. Wir selbst hatten eine derartige Angabe von Trillich nicht bemerkt. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, daß Emmerich und Trillich an der Stelle, wo sie von der Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser sprechen, über die Phenolphthaleinstärke nichts sagen, jedoch in einem ganz anderen Kapitel ihres Buches bei der Bestimmung der Kohlensäure in der Luft allerdings die Phenolphthaleinstärke 1:30 angeben. Da es sich aber hier um die Titration einer Barytlösung (ohne Bicarbonat) handelt, so ist die Phenolphthaleinstärke ohne Belang.

Unsere damalige Arbeit war nur eine vorläufige Publikation und sie richtete sich in erster Linie gegen die Anwendung von Rosolsäure als Indicator beim Nachweis und der Bestimmung von freier Kohlensäure im Wasser. Wie schon in unserer Arbeit angegeben wurde, hatten wir die Absicht, noch näher auf die Gesamtbestimmungsmethoden der Kohlensäure zurückzukommen. Es sei daher hervorgehoben, daß unsere damaligen Versuche sich nur auf Bicarbonatlösungen bezogen, die vor der Titration bis 10° deutscher Härte und nach der Titration etwas über 12° deutscher Härte besaßen. Schon damals haben wir gewußt, daß man nicht weit über diese Härte gehen darf und zwar nicht wegen der von Noll gefundenen Tatsache, sondern aus einem ganz anderen Grunde, auf den wir im Verlauf unserer Arbeit noch zurückkommen werden. Da damals unsere Untersuchungen über diesen letzten Punkt jedoch noch nicht abgeschlossen waren, wurde in unserer Arbeit darüber noch nichts erwähnt. Wir haben aber schon etwa $\frac{1}{2}$ Jahr nach Erscheinen unserer Veröffentlichung eine brieflich an uns ergangene Anfrage dahin beantwortet, daß man bei Wässern, die über 10 bis 12° Carbonathärte haben, vor der Titration mit neutralisiertem destilliertem Wasser verdünnen müsse. In einer vor kurzem von uns veröffentlichten Arbeit ist der Grund dafür näher auseinandergesetzt²⁾.

Abgesehen von den unrichtigen Schlußfolgerungen Noll's bezüglich unserer Arbeit begrüßen wir aber die Noll'sche Arbeit, da sie die Anregung zu einer Klärung der ganzen Verhältnisse auf diesem Gebiete ist. Die Hauptbefunde Noll's kann man in drei Sätze zusammenfassen:

1. Bicarbonatlösungen ergeben mit viel Phenolphthalein eine Rotfärbung.
2. Bicarbonatlösungen geben mit sehr wenig Phenolphthalein keine Färbung und zeigen eine saure Reaktion.
3. Die Menge der Säure, die man zufügen muß, um die durch starkes Phenolphthalein rot gefärbten Bicarbonatlösungen zu entfärben, und die Menge der Lauge, die man zu Bicarbonatlösungen mit schwachem Phenolphthalein hinzufügen muß, bis die Rotfärbung auftritt, wachsen mit der Bicarbonatkonzentration.

Bei der Prüfung der Methode der Kohlensäurebestimmung im Wasser haben wir uns bisher nur mit dem Verfahren selbst beschäftigt, ohne auf theoretische Er-

¹⁾ Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen. 3. Aufl. München 1902, M. Rieger'sche Universitätsbuchhandlung.

²⁾ Gesundheits-Ingenieur 1912, 35, 669.

örterungen näher einzugehen. Die Noll'schen Befunde haben uns jedoch veranlaßt, uns auch zur Klärung der Sachlage mit der vorliegenden chemisch-physikalischen Literatur näher zu befassen. Wie die physikalische Chemie neuerdings auf fast allen Gebieten der angewandten Chemie unentbehrlich wird, so zeigt sich ihre Wichtigkeit für die Wasser-Chemie besonders deutlich bei der vorliegenden Frage. Das sonderbare Verhalten der Bicarbonate bei der Titration der freien Kohlensäure, das zunächst so rätselhaft erscheint, wird sofort verständlich, wenn man es sich an Hand der neueren chemisch-physikalischen Literatur zu erklären versucht; Herrn Prof. Dr. Thiel-Marburg sind wir für seine Unterstützung zu lebhaftem Dank verpflichtet, den wir auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringen.

Zunächst sei festgestellt, daß die Ostwald'sche Indikatoretheorie nicht mehr haltbar ist; eine ausführliche und kritische Würdigung der Gründe dafür und dagegen findet sich in Thiel's Buch: Der Stand der Indikatorenfrage¹⁾. Man muß darnach als erwiesen annehmen, daß bei der Farbänderung eines Indikators, eine Umlagerung innerhalb des Moleküls vor sich geht. Maßgebend für die Stärke der Färbung sind nun im Falle des Phenolphthaleins die Gleichgewichte zwischen der Chromoform und Leukoform des Indikators. Diese Gleichgewichte sind abhängig von der Wasserstoff-bezw. Hydroxyl-Ionen-Konzentration der Lösung in dem Sinne, daß bei einer bestimmten OH'-Konzentration immer ein bestimmter Teil des vorhandenen Phenolphthaleins in die Chromoform übergeführt ist. Für dieselbe OH'-Konzentration einer Lösung ist also das Verhältnis Chromoform:Leukoform konstant. Es wächst bzw. nimmt ab mit zunehmender oder sinkender OH'-Konzentration der Lösung.

In Natriumbicarbonatlösungen ist stets eine geringe OH'-Konzentration vorhanden, denn es herrschen folgende Gleichgewichtsbeziehungen:

Wir haben in solchen Lösungen neben etwas Carbonat und freier Kohlensäure auch noch merkliche Konzentrationen an Hydroxylon.

Auerbach und Pick²⁾ haben neuerdings die OH'-Konzentration wässriger Natriumhydrocarbonat-Lösungen bestimmt. Sie fanden, daß die OH'-Konzentration im weiten Konzentrationsbereiche der Lösungen (0,2—0,001 N.-NaHCO₃) unabhängig von der Konzentration ist; sie beträgt bei 18° 0,0015 Millimol und bei 25° 0,0025 Millimol im Liter. Diese OH'-Konzentration ist an sich außerordentlich gering; sie beträgt im Mittel obiger Zahlen auf freie Kohlensäure umgerechnet nur 0,088 mg im Liter, ein Betrag, der, selbst mit 10 multipliziert, noch unter den Fehlergrenzen jeder Kohlensäurebestimmung im Wasser liegt. Im Grunde genommen, sind also in der Tat Natriumbicarbonatlösungen in dem von Auerbach und Pick untersuchten Konzentrationsbereich fast neutral. Man müßte mit geringen Mengen von Wasserstoff-Ionen eine Entfärbung von Bicarbonatlösungen, die mit Phenolphthalein angefärbt sind, erwarten. Daß bei der Praxis der Kohlensäurebestimmung trotzdem Schwierigkeiten auftreten, wie die Noll'sche Arbeit zeigt, liegt darin, daß die Kohlensäure eine so außerordentlich schwache Säure ist, also sehr wenig Wasserstoff-Ionen abgibt. Fügt man zu einer Bicarbonatlösung eine stark dissoziierte Säure, so wird sie abgebunden, und es wird stets eine äquivalente Menge Kohlensäure in Freiheit gesetzt. Enthält nun eine Natriumbicarbonatlösung nur so viel freie Kohlensäure, daß die

¹⁾ Ahrens-Herz'sche Sammlung. Encke, Stuttgart, 16. Jahrgang, Heft 8—10.

²⁾ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, 1912, 38, 243.

Konzentration des Hydroxylions immer noch den Betrag von etwa 1×10^{-6} -normal erreicht, so muß trotz des Vorhandenseins der freien Kohlensäure diese Lösung gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren.

Prüft man nun an Hand dieser Tatsachen die in die obigen drei Sätze zusammengefaßten Noll'schen Befunde, so erklären sich diese folgendermaßen:

Betrachten wir zunächst eine reine Bicarbonatlösung, so muß infolge der in Bicarbonatlösungen vorhandenen OH' -Konzentration von dem zugesetzten Phenolphthalein stets eine ganz bestimmte, gleiche Menge in die Chromoform übergeführt sein. Nun ist aber, um eine für unser Auge eben erkennbare Rosafärbung hervorzurufen, eine bestimmte absolute Menge der Chromoform in einer Flüssigkeitsmenge von gegebenen Dimensionen nötig. Nimmt man einmal willkürlich an, daß bei der stets konstanten OH' -Konzentration von Natriumbicarbonatlösungen stets $\frac{1}{10}$ des zugesetzten Indikators in die Chromoform übergeführt worden wäre, so würde, wenn man zu einer bestimmten Flüssigkeitsmenge 10 mg Phenolphthalein zufügte, in der Flüssigkeit 1 mg Phenolphthalein als Chromoform vorhanden sein. Würden aber zu derselben Flüssigkeitsmenge 20 mg Phenolphthalein zugesetzt, so ist $\frac{1}{10}$ von $20 = 2$ mg Chromoform in der Flüssigkeit vorhanden. Läge nun etwa die Sichtbarkeitsgrenze der Phenolphthalein-Chromoform bei 1,5 mg (in der angenommenen Flüssigkeitsmenge), so würde im ersten Falle keine Rosafärbung zu bemerken sein, im zweiten Falle dagegen wäre die Flüssigkeit rosa.

Daraus folgt, daß die eben sichtbare Rosafärbung von reinen Bicarbonatlösungen mit Phenolphthalein innerhalb des konstanten Konzentrationsbereiches der Hydroxyl-Ionen (Auerbach und Pick) an eine bestimmte Grenzkonzentration des Phenolphthaleins gebunden sein muß. Wir konnten diese theoretisch abgeleitete Forderung durch den Versuch bestätigen. Bei diesen und auch den später geschilderten Versuchen mit Natriumbicarbonat wurde ein Salz verwendet, welches durch schwaches Glühen in der Platinschale einen Glühverlust von 36,96 % zeigte. Die Theorie verlangt einen Glühverlust von 36,95 %. Entsprechende Mengen dieses Salzes wurden in vollständig kohlensäurefreiem Wasser aufgelöst, sodaß $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$ und $\frac{1}{400}$ N.-Lösungen entstanden. Wir gaben nun zu je 100 ccm in einem langen Zylinder aus farblosem Glase tropfenweise aus einer Bürette Phenolphthaleinlösung 1:2000 hinzu, schüttelten nach jedem Zusatz um und bestimmten die Menge Phenolphthalein, die nötig war, um die Flüssigkeit beim Durchsehen von oben gegen eine weiße Unterlage eben gefärbt erscheinen zu lassen. Es ergab sich das nach Auerbach und Pick zu erwartende Resultat, daß bei allen Bicarbonatstärken dieselbe Menge Phenolphthalein notwendig war, um die Rosafärbung hervorzurufen. Bei einem Zusatz von 0,2 ccm auf 100 ccm Bicarbonatlösung trat eine in dieser langen Schicht eben erkennbare Rosafärbung auf. Bei 0,35 ccm Zusatz war die Rosafärbung recht deutlich und war auch beim Umfüllen der Flüssigkeit in ein 100 ccm-Meßkölbchen deutlich zu erkennen.

Wird nun zu Bicarbonatlösungen freie Kohlensäure zugesetzt, so verkleinert sich die OH' -Konzentration des Bicarbonates durch Zurückdrängung der Hydrolyse; damit wird aber auch der Bruch $\frac{\text{Chromoform}}{\text{Leukoform}}$ verkleinert, weil dieser ja von der Größe der OH' -Konzentration abhängig ist. Nimmt man einmal an, es wäre soviel Kohlensäure zugefügt worden, daß bei der jetzt vorhandenen verkleinerten OH' -Konzentration nur mehr etwa $\frac{1}{20}$ der vorhandenen Phenolphthaleinmenge in die Chromoform verwandelt

würde, dann würde bei unserem obigen Beispiel auch bei Zusatz von 20 mg Phenolphthalein nur mehr 1 mg Chromoform in der Lösung vorhanden sein, womit die Rosafärbung gemäß unserer Annahme nicht mehr sichtbar wäre. Setzte man jedoch noch einmal die gleiche Menge von Phenolphthalein hinzu, so würde die absolute Menge an Chromoform auf das Doppelte = 2 mg erhöht; damit müßte also wieder eine Rosafärbung sichtbar sein. Wird zu dem Bicarbonat soviel freie Kohlensäure zugesetzt, daß die unter den angegebenen Verhältnissen vor sich gehende Bildung der Wasserstoff-Ionen die Hydrolyse praktisch ganz aufhebt, so kann natürlich mit einer noch so großen Phenolphthaleinmenge Rosafärbung nicht mehr zu erzielen sein.

Gibt man nun umgekehrt zu reinen Bicarbonatlösungen Lauge hinzu, so erhöht sich die OH' -Konzentration der Lösung. Damit vergrößert sich der Bruch Chromoform
Leukoform. Bleiben wir bei unserem obigen Beispiel und nehmen an, daß bei der neuen

OH' -Konzentration etwa $\frac{2}{10}$ des zugesetzten Phenolphthaleins in die Chromoform verwandelt würden, so würde bei Zusatz von 10 mg Phenolphthalein 2 mg Chromoform in der Lösung vorhanden sein, womit jetzt gemäß unserer Annahme die Färbung sichtbar würde. Hätten wir aber die OH' -Konzentration nur soweit vermehrt, daß noch eben die entstehende Menge Chromoform unter der Sichtbarkeitsgrenze geblieben wäre, so würde trotz der Vermehrung der OH' -Konzentration keine Rosafärbung sichtbar geworden sein.

Hiernach klärt sich also die alkalische Reaktion der Bicarbonate gegenüber viel Phenolphthalein sowie die saure Reaktion der Bicarbonate gegenüber wenig Phenolphthalein einfach auf. Es bleibt nur noch der Umstand zu erklären, daß die Menge Säure, die zugesetzt werden muß, um eine mit Phenolphthalein rosa gefärbte Bicarbonatlösung zu entfärben und andererseits die Menge Alkali, die zu einer mit wenig Phenolphthalein versetzten Natriumbicarbonatlösungen zugegeben werden muß, um die Rosafärbung hervorzurufen, mit der Konzentration der Bicarbonatlösung wächst.

Diese Tatsache erklärt sich aus den in Lösungen von Bicarbonat neben freier Kohlensäure oder neben Carbonat obwaltenden Gleichgewichtsverhältnissen.

Ob die Phenolphthaleinfärbung verschwindet oder auftritt, hängt davon ab, ob die Konzentration der Hydroxylionen den Betrag von $1 \cdot 10^{-6}$ normal unter- oder überschreitet.

Nun gilt für Bicarbonatlösungen mit freier Kohlensäure: $[\text{OH}'] = \frac{K_1 \cdot [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$, wobei die eingeklammerten Symbole Konzentrationen bedeuten. Daraus geht hervor, daß, je größer $[\text{HCO}_3']$, je konzentrierter also die Bicarbonatlösung ist, desto größer auch $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ sein muß, damit eine bestimmte, unter $1 \cdot 10^{-6}$ normal liegende OH' -Konzentration erreicht wird (Entfärbung).

In carbonathaltigen Bicarbonatlösungen ist entsprechend: $[\text{OH}'] = \frac{K_2 \cdot [\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']}$. Es ist also für die OH' -Konzentration das Verhältnis an Carbonat zu Bicarbonat maßgebend.

Je größer wieder $[\text{HCO}_3']$, desto mehr CO_3'' muß auch erzeugt, desto mehr Lauge also zugeführt werden, damit $[\text{OH}']$ einen gewissen, den Wert $1 \cdot 10^{-6}$ normal übersteigenden Betrag erreicht (Rotfärbung).

Es kommt eben für die Färbung und Entfärbung lediglich die Verschiebung der OH' -Konzentration nach oben und unten in Betracht.

Diese Verschiebung erfordert nach vorstehendem absolut um so mehr Kohlensäure bezw. Carbonat, je höher die vorliegende HCO_3 -Konzentration ist.

Färbt man nun Natriumbicarbonatlösungen fallender Konzentration mit einer bestimmten, durch den Versuch ermittelten Phenolphthaleinmenge, die nach obigen Ausführungen bei allen Bicarbonatstärken ja dieselbe ist, eben an, und läßt sich nun nachweisen, daß von einer bestimmten Bicarbonatkonzentration an 1 bis 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure genügen, um die Färbung praktisch zu vernichten, 1 bis 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Lauge aber die Färbung deutlich verstärken, so muß von dieser Bicarbonatkonzentration an abwärts eine genaue Kohlensäurebestimmung möglich sein. Wir stellten folgenden Versuch an: $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$ und $\frac{1}{400}$ N.-Natriumbicarbonatlösungen wurden mit kohlensäurefreiem Wasser bei dem oben geschilderten Versuch hergestellt. Zu 200 ccm jeder dieser Lösungen wurde dann 0,7 ccm Phenolphthalein 1:2000 zugegeben. Alle Lösungen waren schwach rosa gefärbt. Beim Zufügen von $\frac{1}{10}$ Lauge oder $\frac{1}{10}$ Säure zeigte sich folgendes:

Tabelle I.

200 ccm Natriumbicarbonatlösung + 0,7 ccm Phenolphthalein 1:2000	Gebundene Kohlensäure im Liter	Die Lösung wird farblos nach Zusatz von $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	Menge der durch den Salzsäure-Zusatz in Freiheit gesetzten Kohlensäure im Liter	Verhalten der Lösung beim Zusatz von $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge
$\frac{1}{10}$ N.-Lösung	2200 mg	bis etwa 4,0 ccm Umschlag nicht genau bestimmbar	88 mg	Bei Zusatz von 1 ccm erste deutlich wahrnehmbare Dunklerfärbung der Lösung. Bei 5 ccm Zusatz Lösung viel tiefer rosa, aber Färbung immer noch sehr gering
$\frac{1}{100}$ N.-Lösung	220 mg	4 Tropfen = 0,2 ccm	4,4 mg	Bei Zusatz von 1 Tropfen merklich tiefer rosa
$\frac{1}{200}$ N.-Lösung	110 mg	2 Tropfen = 0,1 ccm	2,2 mg	desgl.
$\frac{1}{400}$ N.-Lösung	55 mg	2 Tropfen = 0,1 ccm	2,2 mg	desgl.

Nach diesen Ergebnissen kann in $\frac{1}{10}$ N.-Natriumcarbonatlösungen eine richtige Bestimmung der Kohlensäure nicht erwartet werden. Die Stärke des Bicarbonates verlangt hier eine zu große Menge von Kohlensäure, um die Färbung zu vernichten. Dagegen müssen in $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$ und $\frac{1}{400}$ N.-Lösungen Kohlensäure-Titrationen bei Benutzung von 0,7 ccm Phenolphthalein auf 200 ccm Flüssigkeit mit guter Genauigkeit möglich sein.

Um nun zu zeigen, daß diese aus der Tabelle 1 gezogene Schlußfolgerung, wonach in Natriumbicarbonatlösungen von $\frac{1}{100}$ -normal an abwärts, freie Kohlensäure mit der Grenzkonzentration an Phenolphthalein sich genügend genau bestimmen läßt, richtig ist, haben wir folgenden Versuch unternommen: Es wurde abermals aus vollständig reinem Natriumbicarbonat mit kohlensäurefreiem Wasser eine $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$ und $\frac{1}{400}$ N.-Lösung hergestellt. 200 ccm wurden in die von uns früher empfohlenen Titriermeßkölbchen abgemessen¹⁾ und mit 0,7 ccm Phenolphthalein 1:2000 eben an-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1910, 20, 627.

gefärbt. Wir gaben dann verschiedene Mengen $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure hinzu, setzten den Stopfen auf und mischten durch. Durch diesen Salzsäurezusatz wurde eine ganz bestimmte und genau bekannte Menge an freier Kohlensäure aus dem Bicarbonat freigemacht. Nach kurzem Stehen des Kölbchens titrierten wir dann mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge auf Rosa zurück. Der Versuch zeigte folgendes Ergebnis:

Tabelle II.

Stärke der Natriumbicarbonatlösung	Gebundene Kohlensäure im Liter	Zugabe von $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure auf 200 ccm	Dadurch ist freie Kohlensäure gebildet im Liter	Zurücktitriert wurde an freier Kohlensäure mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge im Liter
$\frac{1}{10}$ N.-Lösung	2200 mg	10,0 ccm	220 mg	176 mg (Umschlag vollzieht sich nur undeutlich)
$\frac{1}{100}$ N.-Lösung	220 mg	5 ccm	110 mg	106,0 mg (Umschlag scharf)
$\frac{1}{200}$ N.-Lösung	110 mg	5 ccm	110 mg	108,2 mg (Umschlag scharf)
$\frac{1}{400}$ N.-Lösung	55 mg	5 ccm	110 mg	108,2 mg (Umschlag scharf)

Aus dieser Tabelle folgt, daß in einer $\frac{1}{100}$ N.-Natriumbicarbonatlösung (= 220 mg gebundene Kohlensäure im Liter = 28° Carbonathärte) die Mengen freier Kohlensäure, die sich der Titration entzogen, nur etwa 4 mg betragen. Bei einer $\frac{1}{200}$ N.-Lösung (= 110 mg gebundene Kohlensäure im Liter = 14° Carbonathärte) und einer $\frac{1}{400}$ N.-Lösung (= 55 mg gebundene Kohlensäure im Liter und 7° Carbonathärte) wurde der richtige Wert bis auf 1,8 mg pro Liter wieder titriert. Das dürfte eine vollkommen ausreichende Genauigkeit sein.

Alle bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Lösungen von Natriumbicarbonat. Die Eigenschaften dieses Körpers, insbesondere hinsichtlich der Hydrolyse, sind neuerdings genau untersucht worden. Andererseits ist dasjenige Bicarbonat, welches uns in der Wasseranalyse in erster Linie interessiert, das Calciumbicarbonat. Dieser Körper ist in fast allen natürlichen Wässern in größerer oder geringerer Menge vorhanden. Leider liegen Untersuchungen über das Verhalten des Calciumbicarbonates hinsichtlich der Hydrolyse, wie sie beim Natriumbicarbonat vorhanden sind, bisher nicht vor. Es erscheint uns aber sowohl aus unseren früheren, wie aus den nachstehend geschilderten Versuchen wahrscheinlich, daß die Hydrolysenverhältnisse des Calciumbicarbonates ganz ähnliche sind wie die des Natriumbicarbonats.

Bei den Erdalkalibicarbonaten tritt jedoch gegenüber den Alkalibicarbonaten eine Komplikation hinzu. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ konnten wir auf Grund chemisch-physikalischer Arbeiten und eigener Versuche nachweisen, daß zwischen kohlensaurem Kalk und freier Kohlensäure einerseits und Calciumbicarbonat und freier Kohlensäure andererseits ein chemisches Gleichgewicht existiert, derart, daß zu jedem Gehalt an Calciumbicarbonat eine bestimmte Menge freier Kohlensäure gleichzeitig vorhanden sein muß, damit das Calciumbicarbonat beständig ist und nicht unter Abspaltung von freier Kohlensäure (der halb gebundenen) unlösliches Calcium-

¹⁾ Gesundheits-Ingenieur 1912, 35, 669.

carbonat ausfallen läßt. Diese Menge von freier Kohlensäure kann natürlich gegen kohlensauen Kalk keine angreifenden Eigenschaften besitzen. Kann man also die zu jedem Calciumbicarbonatgehalt zugehörige Menge Kohlensäure ermitteln, so läßt sich nach Bestimmung der gebundenen und freien Kohlensäure eines hinsichtlich seiner Aggressivität zu beurteilenden Wassers angeben, welche Menge an freier Kohlensäure bei Berührung mit kalkhaltigem Material kohlensauen Kalk zu lösen vermögen. Wir haben die Mengen freier Kohlensäure, die zu jedem Gehalt an gebundener Kohlensäure notwendig sind, durch den Versuch ermittelt und sowohl eine Kurve angegeben, aus der die zu jedem Gehalt an gebundener Kohlensäure zugehörige freie abgelesen werden kann, als auch diese Zahlen in Form einer Tabelle wiedergegeben. Wir geben sie hier nochmals an:

Tabelle III.

Gebundene Kohlensäure (die Hälfte der Bicarbonat Kohlensäure) und die zugehörige freie Kohlensäure (mg im Liter).

Gebundene Kohlensäure	Freie Kohlensäure	Gebundene Kohlensäure	Freie Kohlensäure	Gebundene Kohlensäure	Freie Kohlensäure
5,06	0	75	9,25	137,5	72,3
15	0,25	77,5	10,4	140	76,4
17,5	0,4	80	11,5	142,5	80,5
20	0,5	82,5	12,8	145	85,0
22,5	0,6	85	14,1	147,5	89,1
25	0,75	87,5	15,6	150	93,5
27,5	0,9	90	17,2	152,5	98,0
30	1,0	92,5	19,0	155	103,0
32,5	1,2	95	20,75	157,5	107,5
35	1,4	97,5	22,75	160	112,5
37,5	1,6	100	25,0	162,5	117,5
40	1,75	102,5	27,3	165	122,5
42,5	2,1	105	29,5	167,5	127,6
45	2,4	107,5	32,3	170	132,9
47,5	2,7	110	35,0	172,5	138,0
50	3,0	112,5	37,8	175	143,8
52,5	3,5	115	40,75	177,5	149,1
55	3,9	117,5	43,8	180	154,5
57,5	4,25	120	47,0	182,5	160,0
60	4,8	122,5	50,2	185	165,5
62,5	5,25	125	54,0	187,5	171,0
65	6,0	127,5	57,4	190	176,6
67,5	6,75	130	61,0	192,5	182,3
70	7,5	132,5	64,7	195	188,0
72,5	8,3	135	68,5	200	199,5

Unterschreitet man bei Erdalkalibikarbonatlösungen diesen Gehalt an zugehöriger Kohlensäure, so entstehen übersättigte Lösungen. Ist nun der Gehalt an gebundener Kohlensäure nicht sehr hoch, so sind derartige übersättigte Lösungen längere Zeit haltbar, ohne daß sie kohlensauen Kalk ausfallen lassen; erreicht der Gehalt an Bicarbonat aber eine gewisse Höhe, so sind sie außerordentlich unbeständig.

Solche übersättigten Lösungen sind auch stets während der Titration und nach beendeter Titration der freien Kohlensäure in bicarbonathaltigen Wässern vorhanden. Beim Titrieren eines Wassers mit einer hohen Carbonathärte kann es deshalb schon während der Titration vorkommen, daß plötzlich eine Trübung durch ausfallendes Calciumcarbonat eintritt. Dabei wird natürlich eine dem ausgeschiedenen Calciumcarbonat äquivalente Menge Kohlensäure in Freiheit gesetzt. Würde man ohne Rücksicht auf den Niederschlag weiter titrieren, so müssen gänzlich falsche Werte erhalten werden, da die Umsetzung soweit vor sich geht, bis nur noch die Menge Calciumbicarbonat in Lösung ist, die auch ohne freie Kohlensäure längere Zeit beständig ist. Natürlich wird die Grenze, bis zu welcher sich das Calciumbicarbonat bei gleichen Gehalten zersetzt, gewisse Schwankungen zeigen können, die von der Temperatur und anderen Momenten abhängen.

Offenbar stützt sich die Behauptung von H. Wehner¹⁾, daß man bei der Titration der freien Kohlensäure über die Bicarbonate hinaus bis zum Monocarbonat titriere, auf eine derartige Beobachtung bei der Titration eines harten Wassers.

Aus diesen Ausführungen ergibt sich, daß man bei der Titration von freier Kohlensäure in calciumbicarbonathaltigen Wässern über eine bestimmte Bicarbonatkonzentration nicht hinaus gehen darf, wenn man derartig stark übersättigte Lösungen und damit die Gefahr der Ausscheidung von Calciumcarbonat und falsche Ergebnisse vermeiden will.

Wir sind schon aus diesem Grunde seit längerer Zeit zu dem Ergebnis gekommen, daß man zu harte Wässer vor der Titration der freien Kohlensäure mit neutralisiertem, destilliertem Wasser verdünnen muß. Wir sind in der Regel nicht über 10⁰ deutscher Härte hinausgegangen.

Hiernach sind also zwei Gründe vorhanden, weshalb man bei der Titration der freien Kohlensäure mit Phenolphthalein in erdalkalischen Bicarbonatlösungen und fast allen natürlichen Wässern über einen bestimmten Bicarbonatgehalt nicht hinausgehen darf. Der erste Grund liegt in der Störung des Phenolphthaleinumschlages durch zu konzentrierte Bicarbonatlösungen und der zweite Grund liegt darin, daß zu starke Lösungen von Calciumbicarbonat ohne freie Kohlensäure nicht unzersetzt beständig sind.

Falls die hydrolytischen Verhältnisse etwa die gleichen sind wie beim Natriumbicarbonat, was nach den unten angegebenen Untersuchungsergebnissen als wahrscheinlich vorauszusehen ist, so würde man, wenn nur der erste Grund existierte, eine nennenswerte Störung bis zu 28⁰ Bicarbonathärte im fertig titrierten Wasser nicht zu erwarten haben. Wie wir unten noch sehen werden, zwingt aber das zweite Moment zu einer beträchlich weitergehenden Verdünnung.

Um nun festzustellen, ob Calcium- und Magnesiumbicarbonat ohne freie Kohlensäure mit den Mengen Phenolphthalein, wie wir sie bei der Kohlensäurebestimmung in Natriumbicarbonatlösungen nach unseren Versuchen anwenden müssen, ungefähr eine neutrale Reaktion ergeben, verfahren wir wieder ähnlich, wie wir es bei unserer früheren Arbeit geschildert haben. Calciumcarbonat bzw. Magnesiumcarbonat wurde im Wasser aufgeschwemmt und eine Zeitlang Kohlensäure eingeleitet. Dann ließen wir absetzen, hebten die klare Flüssigkeit ab, bestimmten die Alkalität und vermischten die Bicarbonatlösung mit destilliertem Wasser, um die gewünschte Carbonathärte zu erhalten und regneten die Lösungen in der von uns geschilderten Weise so lange²⁾,

¹⁾ Gesundheits-Ingenieur 1908, 31, 292.

²⁾ Je nach der Temperatur des Wassers und der Luft, sowie der Fallhöhe, Tropfengröße Windverhältnisse etc. muß das Regnen des Wassers 4—7-mal oder noch häufiger wiederholt werden.

bis 200 ccm mit 0,70 ccm Phenolphthaleinlösung (1:2000) versetzt nach Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Kalkwasser eine eben erkennbare Färbung ergaben. Zu je zwei weiteren 200 ccm der Flüssigkeit setzten wir dann, um den Einfluß von einer etwas größeren bezw. kleineren Phenolphthaleinmenge zu prüfen, noch etwas mehr, nämlich 1,1, und etwas weniger, nämlich 0,56 ccm Phenolphthalein hinzu und bestimmten nun die Menge des Kalkhydrats bezw. der $\frac{1}{10}$ N.-Säure, die notwendig war, um die Färbung eben hervorzurufen bezw. eben zum Verschwinden zu bringen. Gleichzeitig wurde in den Lösungen sowohl nach Winkler die gesamte Kohlensäure als nach Lunge mit Methylorange die Bicarbonatkohlensäure bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen (für 1 Liter) waren folgende:

Tabelle IV.

	Calciumbicarbonat	Magnesiumbicarbonat
A. Gesamt-Kohlensäure (Winkler)	141,7 } Mittel 144,0 } 142,8 mg	156,7 } Mittel 155,9 } 156,3 mg
B. Bicarbonat-Kohlensäure (Methylorange)	143,1 mg i. l	156,2 mg
C. Wirklich vorhandene freie Kohlensäure (Differenz von A und B)	0	0,1 mg

200 ccm Lösung, mit Phenolphthalein versetzt, färben sich eben rosa, bezw. entfärben sich in der

Phenol- phthalein- Zusatz Lösung 1:2000	Calciumbicarbonat-Lösung nach Zusatz von			Magnesiumbicarbonat-Lösung nach Zusatz von		
	Kalkwasser ccm	$\frac{1}{10}$ N.- Salzsäure ccm	Entspr. Kohlensäure mg im Liter	Kalkwasser ccm	$\frac{1}{10}$ N.- Salzsäure ccm	entspr. Kohlensäure mg im Liter
1,10 ccm	—	1 Tropfen	—	0,1	—	0,9
0,70 „	0,1	—	0,9	0,1	—	0,9
0,56 „	0,1	—	0,9	0,175	—	1,61

Es ergibt sich daraus die Tatsache, daß in allen Fällen die kohlensäurefreien Bicarbonatlösungen, die etwa 9—10 deutschen Härtegraden entsprechen, gegen das zugesetzte Phenolphthalein praktisch neutral reagierten.

Um nun zunächst die Frage zu prüfen, bis zu welchen Calciumbicarbonatgehalten man die Kohlensäure ohne Störung genau titrieren kann, wurde in folgender Weise verfahren: Wir stellten Natriumbicarbonatlösungen mit kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser her. Dann wurde die gesamte Kohlensäure des Natriumbicarbonates durch zugefügte $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure in Freiheit gesetzt. Ein Teil der in Freiheit gesetzten Kohlensäure wurde durch Zusatz von Kalkwasser abgeunden, der Rest der Kohlensäure blieb dagegen frei. Nach 1—2-stündigem Stehen dieser Lösungen wurde nach Zusatz von 0,70 ccm Phenolphthaleinlösung (1:2000) auf 200 ccm Flüssigkeit sowohl mit Kalkhydrat, als auch mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge die freie Kohlensäure zurücktitriert. Die Umsetzungen wurden in Sauerstoff-Flaschen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen vorgenommen. Die Flaschen waren nahezu gefüllt, sodaß nur ein kleiner Luftraum blieb. Beim Mischen nach den verschiedenen Zusätzen mußte mit der größten Vorsicht verfahren werden, da dabei sonst leicht etwas Kohlensäure entweicht, was

sich an einem Puffen beim Öffnen des Stopfens äußerlich zu erkennen gibt. In solchen Fällen werden natürlich zu niedrige Werte erhalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in der nachstehenden Tabelle V.

Tabelle V.

No.	Gebundene Kohlensäure (die Hälfte der Bicarbonat-Kohlensäure), mg im Liter				Freie Kohlensäure, mg im Liter		
	vor der Titration als $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	nach der Titration			vorhanden	gefunden durch Titration mit	
		gesamte	als $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	als NaHCO_3		Kalkhydrat (0,7ccm Phenolphthalein- lösung 1:2000 auf 200 ccm)	Natronlauge
1	120	165,9	165,9	0	112,6	91,8	—
	120	176,9	120,0	56,9	112,6	—	113,9
2	93,5	160,6	160,6	0	129,8	134,3	[117,9]
	93,5	159,5	93,5	66,0	129,8	[117,9]	132,0
3	89,7	141,6	141,6	0	102,1	103,8	—
	89,7	142,3	89,7	52,6	102,1	—	105,2
4	130,9	140,8	140,8	0	19,8	meist zu hohe Werte; während der Titration Ausfällung von CaCO_3	
	130,9	140,8	130,9	9,9	19,8		
5	74,8	121,0	121,0	0	88,1	92,4	—
	74,8	119,7	74,8	44,9	88,1	—	89,8
6	82,3	109,4	109,4	0	55,4	54,3	—
	82,3	108,5	82,3	26,2	55,4	—	52,4
7	93,5	105,7	105,7	0	24,4	23,7	—
8	67,3	106,7	106,7	0	76,6	78,9	—
	67,3	106,0	67,3	38,7	76,6	—	77,4
9	85,4	100,4	100,4	0	29,7	30,1	—
	85,4	100,6	85,4	15,2	29,7	—	30,4
10	90,0	90,2	90,2	0	0	0,4	—
	90,0	90,35	90,0	0,35	0	—	0,7
11	59,8	87,9	87,9	0	56,4	56,3	—
	59,8	87,8	59,8	28,0	56,4	—	56,1
12	74,8	87,3	87,3	0	26,4	25,1	—
13	71,0	80,0	80,0	0	18,1	18,0	—
	71,0	80,7	71,0	9,7	18,1	—	19,5
14	63,5	70,2	70,2	0	13,7	13,5	—
	63,5	70,7	63,5	7,2	13,7	—	14,4

Bei der Bestimmung No. 1 blieb der Kalkhydratwert hinter dem wahren Wert an freier Kohlensäure zurück. Es trat bei diesem Punkt der Titration auf kurze Zeit eine Rosafärbung ein, dann setzte die Ausscheidung von Calciumcarbonat ein. Mit Natronlauge wurde dagegen der richtige Wert titriert. Kurze Zeit nach beendeter Titration setzte aber auch hier die Kalkausscheidung ein. Die zweite Bestimmung wurde je zweimal ausgeführt. In einem Falle konnte die Titration richtig zu Ende geführt werden, wobei genügend richtige Zahlen erhalten wurden, bei der Bestimmung No. 2 wurden aber nur die in Klammern gesetzten Zahlen erhalten, die etwas zu niedrig sind. Auch hier trat sehr schnell Ausscheidung von Calciumcarbonat ein. Bei der Bestimmung No. 4 war zu der Calciumbicarbonatmenge nur soviel freie Kohlensäure genommen, daß der Gehalt an zugehöriger freier Kohlensäure im Sinne der Tabelle III beträchtlich unterschritten war. Dieser Versuch wurde mehrfach wiederholt. In einem Falle trat bei Phenolphthaleinzusatz sofort eine Rötung mit nachfolgender Ausscheidung von Calciumcarbonat ein; in einem anderen Falle konnte mit Kalkhydrat über 40 mg CO_2 titriert werden, in mehreren Fällen wurden 26—28 mg für 1 Liter titriert. Sowohl mit Kalkhydrat als auch mit Natronlauge war es unmöglich, zu konstanten Zahlen zu gelangen. Hier war also die Tendenz des Calciumbicarbonates, sich zu zersetzen, ganz besonders groß.

Als aber bei den sonstigen Bestimmungen die gebundene Kohlensäure nach der Titration nur mehr etwa 120 mg im l und weniger betrug, erhielten wir immer genügend genaue und meistens ausgezeichnet stimmende Zahlen; die fertig titrierten Lösungen trübten sich allerdings bei den höheren Gehalten an freier Kohlensäure ziemlich rasch, insbesondere dann, wenn mit Kalkhydrat titriert worden war. Die Lösungen mit niedrigen Gehalten bleiben nach der Titration meist mehrere Stunden ungetrübt, dann setzt aber auch hier die Ausscheidung ein. Titriert man die freie Kohlensäure statt mit Kalkhydrat mit Natronlauge, so scheinen die Lösungen, wie das ja zu erwarten ist, etwas beständiger zu sein. Immerhin scheinen die vorliegenden Gemische von Calciumbicarbonat und Natriumbicarbonat nicht so beständig zu sein, als wenn das Calciumbicarbonat allein sich in Lösung befindet.

Es ergibt sich also aus diesen Untersuchungen, daß man Calciumbicarbonatlösungen sicher nur soweit titrieren kann, bis am Schluss der Titration die gebundene Kohlensäure etwa 120 mg im Liter beträgt.

Bei der Art und Weise unserer Prüfung der Titration von Calciumbicarbonatlösungen mit freier Kohlensäure, wie sie oben geschildert ist, hat man den großen Vorzug, daß die Menge der vorhandenen freien Kohlensäure ganz genau bekannt ist. Bei dieser Art der Herstellung wird aber etwas neutrales Salz (Kochsalz) in die Lösungen gebracht. Es ist zwar nicht anzunehmen, daß diese geringe Menge von Kochsalz die Hydrolyse der Bicarbonate in merklicher Weise zurückdrängt. Immerhin hielten wir es für empfehlenswert, in derselben Weise, wie in unserer früheren Arbeit, mit ganz reinen Bicarbonatlösungen ohne neutrales Salz zu arbeiten.

Die Herstellung dieser Bikarbonatlösungen geschah beim Natriumbicarbonat natürlich einfach in der Weise, daß in eine Lösung von Natriumhydrocarbonat etwas freie Kohlensäure eingeleitet wurde. Beim Calciumbicarbonat und Magnesiumbicarbonat wurde so verfahren, daß die gereinigten Lösungen, die in der oben geschilderten Weise

hergestellt wurden, mit den entsprechenden, nicht gereinigten erdalkalischen Bicarbonatlösungen in einem solchen Verhältnis vermischt wurden, daß der von uns gewünschte Gehalt an freier Kohlensäure herauskam. Es mußte nun zunächst in diesen Lösungen einwandfrei die wirklich vorhandene freie Kohlensäure festgestellt werden. Zu diesen Zwecke verfahren wir wieder wie früher, indem wir die gesamte Kohlensäure durch Gewichtsanalyse und die Bicarbonatkohlensäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und Methylorange ermittelten. Die Differenz gab uns dann die wirklich vorhandene freie Kohlensäure. Nur durch Bestimmung der gesamten Kohlensäure auf dem Wege der Gewichtsanalyse ist eine einwandfreie Bestimmung der wirklich vorhandenen freien Kohlensäure möglich. Die von Noll zur Kontrolle des Kohlensäuregehaltes seiner Lösungen benutzte Methode nach Pettenkofer-Trillich ist nicht nur nach unseren Erfahrungen, sondern auch nach denen anderer Autoren nicht einwandfrei. So gibt F. Guth¹⁾ vom Hamburger Hygienischen Institut schon an, daß er nach der Methode fast stets zu hohe Werte findet. Dasselbe haben wir beobachtet. Fast stets liegen die nach Pettenkofer-Trillich gefundenen Zahlen beträchtlich über den wirklichen Werten, zuweilen so hoch, daß sie den doppelten Betrag der wirklich vorhandenen freien Kohlensäure noch überschreiten; trotzdem können Doppelbestimmungen gut übereinstimmen. Wir haben zum Vergleich die freie und halbgebundene Kohlensäure auch nach Pettenkofer-Trillich bestimmt. Wir kommen in einer späteren Arbeit auf die Pettenkofer-Trillich'sche Methode zurück.

Die so hergestellten Natrium-, Calcium- und Magnesiumbicarbonatlösungen, die eine gebundene Kohlensäure vor der Titration in allen Fällen nur bis zu etwa 10^0 deutscher Härte hatten, wurden nun unter Verwendung von 1,1, 0,7 und 0,56 ccm Phenolphthaleinlösung (1 : 2000) auf 200 ccm Flüssigkeit sowohl mit Kalkhydrat als auch mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung titriert. Das Ende der Reaktion wurde angenommen, wenn die Flüssigkeit eben rosa gefärbt war. Wir titrierten einmal geschlossen in dem von uns in unserer früheren Arbeit angegebenen Kölbchen. Die Flüssigkeit wurde in die Kölbchen, ebenso wie auch in die Erlenmeyer-Kolben für die Bestimmung der Gesamt-Kohlensäure nach Winkler stets abgehebert. Um zu zeigen, welchen Einfluß eine andere Art des Abmessens, wie sie häufig ausgeführt werden dürfte, und die Titration im offenen Erlenmeyer-Kolben auf die Werte ausüben könne, verfahren wir daneben so, daß wir 200 ccm in eine Pipette hebten, die Pipette dann in ein Erlenmeyer-Kölbchen auslaufen ließen, nun die entsprechende Menge Phenolphthalein zusetzten und ebenfalls mit Kalkhydrat und $\frac{1}{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung bis auf Rosa titrierten. Die Titration wurde mit der größten Vorsicht unter leichtem zeitweisen Umschwenken ausgeführt.

Die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen finden sich zusammengestellt in Tabelle VI.

¹⁾ Gesundheits-Ingenieur 1908, 31, 737.

Tabelle VI.

mg im Liter			Natrium- bicarbo- nat	Calciumbicarbonat			Magnesiumbicarbonat		
				wenig freie Kohlen- säure	mittlerer Gehalt an freier Koh- lensäure	viel freie Kohlen- säure	wenig freie Kohlen- säure	mittlerer Gehalt an freier Koh- lensäure	viel freie Kohlen- säure
A. Gesamt- Kohlensäure nach Winkler	a)		290,8	168,3	182,0	245,8	165,3	185,0	252,0
	b)		288,2	168,7	182,2	249,3	164,2	187,0	255,3
	Mittel		289,5	168,5	182,1	247,5	164,7	186,0	253,6
B. Bicarbonat-Kohlen- säure nach Lunge			153,2	149,6	149,6	143,0	152,2	152,2	161,7
C. Wirklich vorhandene freie Kohlensäure (Differenz A—B)			136,3	18,9	32,5	104,5	12,5	33,8	91,9
D. Freie Kohlensäure nach Pettenkofer- Trillich			139,9	39,6	44,7	132,0	29,86	52,4	97,9
Freie Kohlensäure durch Titration mit Kalkhydrat	im ge- schlossenen Kölbchen	Phenol- phthalein- lösung 1 : 2000 auf 200 ccm							
		1,1	127,6	18,0	35,7	102,1	10,6	32,8	89,2
		0,7	129,9	—	36,6	104,4	12,5	34,7	91,5
	0,56	131,2	19,9	37,5	105,7	12,7	34,7	92,4	
	im offenen Erlen- meyer- Kolben	1,1	113,1	16,6	32,6	92,4	11,6	32,3	78,5
		0,7	117,6	—	35,3	91,5	12,0	33,3	84,1
0,56		120,4	18,5	36,2	89,6	12,5	33,7	82,2	
Freie Kohlensäure durch Titration mit 1/10-N.-Natriumbicarbonat	im ge- schlossenen Kölbchen	1,1	127,7	19,1	34,7	99,1	8,9	30,8	90,2
		0,7	129,9	—	35,6	104,0	11,2	32,6	92,0
		0,56	131,3	21,8	35,6	104,9	11,2	32,6	92,0
	im offenen Erlen- meyer- Kolben	1,1	110,7	17,8	30,3	90,1	10,8	26,0	80,4
		0,7	123,2	—	37,7	90,1	11,7	31,3	81,3
		0,56	126,8	21,4	37,7	95,4	11,7	31,3	80,4

Aus dieser Tabelle VI ergeben sich eine ganze Anzahl wichtiger Feststellungen:

1. Die Winkler'sche Bestimmung der gesamten Kohlensäure gibt, wenn man auf die Methode eingeübt ist, in Doppelbestimmungen ausgezeichnet übereinstimmende und richtige Werte.

2. Die Methode nach Pettenkofer-Trillich der Fällung von halbgebundener und freier Kohlensäure mit Barythydrat, die wir in der Form anwendeten, wie Farnsteiner, Buttenberg und Korn¹⁾ sie vorschreiben und wie auch Noll sie angewendet hat, gab stets ungenaue bzw. unrichtige und oft beträchtlich zu hoch liegende Werte.

3. Die Titration der freien Kohlensäure im geschlossenen Kölbchen mit 0,7 ccm Phenolphthaleinlösung (1 : 2000) auf 200 ccm Titrierflüssigkeit ergab eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Gehalt an wirklich vorhandener freier Kohlensäure. Eine

¹⁾ Farnsteiner, Buttenberg und Korn, Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser. Verlag von R. Oldenburg, München 1902.

etwas größere Abweichung zeigt die Calciumbicarbonatlösung mit 32,5 mg wirklich vorhandener freier Kohlensäure. Vielleicht erklärt sich das so, daß beim Abhebern der Flüssigkeit in die Erlenmeyer-Kölbchen zur Bestimmung der Gesamt-Kohlensäure nach Winkler etwas Kohlensäure verloren gegangen ist. Wir müssen jedenfalls nach allen übrigen von uns erhaltenen Werten annehmen, daß die bei der Titration gefundenen Gehalte die richtigeren sind.

4. Es ist gleichgültig, ob man mit Kalkhydrat- oder mit Natriumcarbonatlösungen titriert; die Werte sind dieselben.

5. Auch bei Zusatz von etwas weniger als 0,7 ccm Phenolphthaleinlösung 1:2000 auf 200 ccm, nämlich 0,56 ccm auf 200 ccm, werden fast dieselben Zahlen erhalten, wie mit der etwas größeren Phenolphthaleinmenge. Die Zahlen müssen natürlich zum Teil etwas höher liegen, doch sind die Abweichungen sehr geringfügiger Natur. Man muß nur immer auf die erste bestehen bleibende, eben sichtbare Rosafärbung titrieren. Diese Phenolphthaleinmenge, 0,56 ccm der Lösung 1:2000 auf 200 ccm Flüssigkeit, entspricht den früheren von uns angewendeten 10 Tropfen der Lösung 1:1000 auf 200 ccm Flüssigkeit.

6. Dahingegen weichen die mit etwas größeren Mengen als 0,7 ccm, nämlich 1,1 ccm Phenolphthaleinlösung 1:2000 erhaltenen Zahlen besonders bei den höheren Kohlensäuregehalten schon etwas erheblicher vom wahren Werte ab. Sie müssen natürlich etwas zu niedrig liegen.

7. Zu niedrige Zahlen erhält man, insbesondere bei höheren Kohlensäuregehalten stets dann, wenn man das Wasser nicht in die Kölbchen einhebert, sondern in der geschilderten Weise durch Pipette einfließen läßt und im offenen Erlenmeyer-Kolben titriert.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure in Bicarbonatlösungen durch Titration mit Alkalien unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator beruht also eigentlich darauf, daß man die Empfindlichkeit des Indicators abschwächt. Während bei sonstigen Titrationen von Säuren oder Basen mit Phenolphthalein die geringste Menge überschüssigen Hydroxylions sich durch eine Rotfärbung des Indicators zu erkennen gibt, muß bei der Titration von Kohlensäure in Bicarbonatlösungen die Konzentration des Phenolphthaleins so gewählt werden, daß die infolge der Hydrolyse noch vorhandenen Hydroxylionen nur noch so viel Indicatorchromoform erzeugen, daß dieses Chromoform durch nur eine geringe Verkleinerung der Hydroxylionen infolge von Spuren freier Kohlensäure unter die Grenze des für das menschliche Auge Sichtbaren herabgedrückt wird. Wo die Bicarbonatkonzentration so groß ist, daß sie die Dissoziation der Kohlensäure durch das vorhandene gleichnamige Ion HCO_3 erheblich verkleinert, daß um die zur Entfärbung genügenden Mengen Wasserstoffionen zu erhalten, ein erheblicher Gesamtbetrag von freier Kohlensäure vorhanden sein muß, ist eine genaue Bestimmung der Kohlensäure in Bicarbonatlösungen nicht möglich. Dagegen ergibt sie nach unseren Versuchen von $1/100$ N.-Bicarbonatlösung an richtige Werte, da hierbei von $1/100$ N.-Natriumbicarbonatlösungen an aus den Kohlensäuremengen, die die Fehlergrenzen der Analyse darstellen, schon genügend Wasserstoffionen frei gemacht werden, um die OH-Konzentration der hydrolysierten Natriumbicarbonatlösungen soweit herabzusetzen, daß das vorhandene Phenolphthaleinchromoform dem Auge nicht mehr sichtbar ist.

Alle Vorschriften für die Kohlensäurebestimmung in bicarbonathaltigen Wässern können also nur dann richtige Werte ergeben,

wenn diese Mengenverhältnisse des Phenolphthaleins auf eine bestimmte Wassermenge ungefähr eingehalten werden. Bei dem von uns angewendeten Verfahren, bei dem, wie schon mehrfach erwähnt, 10 Tropfen = 0,28 ccm Phenolphthaleinlösung 1 : 1000 (entsprechend = 0,56 ccm Phenolphthaleinlösung 1 : 2000) auf 200 ccm Titrierflüssigkeit angewendet wurden, ist das in genügend genauem Maße der Fall. Es bleibt aber das Verdienst von Noll, als erster bewiesen zu haben, daß es bei der Titration auf genaueste Einhaltung der Phenolphthaleinmenge ankommt.

Nach den Arbeiten von Salm, Friedenthal, Auerbach und Pick, Sörrensen und anderen Autoren könnte man natürlich auch mit Hilfe eines zweifarbigen Indikators unter Verwendung von Vergleichslösungen eine andere Kohlensäurebestimmungsmethode ausarbeiten. Wir müssen aber einstweilen noch bezweifeln, daß eine derartige Methode sowohl was Einfachheit der Ausführung als auch Genauigkeit der Ergebnisse anlangt, für die Praxis größere Vorteile bieten würde.

Beschreibung des Verfahrens.

Im nachstehenden geben wir die Methode der Kohlensäurebestimmung in natürlichen Wässern durch Titration mit Alkalien unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, wie sie auf Grund unserer Nachprüfungen der Noll'schen Befunde gehandhabt werden muß, ausführlich an. Arbeitet man nach dieser Vorschrift, so werden recht genaue Werte erhalten.

Zweckmäßig führt man die Bestimmung der freien Kohlensäure stets am Orte der Entnahme aus. Ist das nicht möglich, so muss zum mindesten die Vorsicht gebraucht werden, dass das Wasser in mit Glasstopfen versehenen Flaschen, die vollständig mit dem Wasser gefüllt sind, verschickt wird.

Man bestimmt zunächst die Alkalität durch Titration des Wassers mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator¹⁾. Beträgt der Säureverbrauch für 200 ccm Wasser nicht viel über 7—7,5 ccm (entsprechend 10—10,5⁰ deutscher Härte), so kann man die Kohlensäure im unverdünnten Wasser titrieren. Im anderen Falle wird in der unten näher erläuterten Weise verdünnt.

Zu bemerken wäre noch, daß es sich empfiehlt, auch die Alkalitätsbestimmung am Orte der Entnahme vorzunehmen, da es leicht vorkommen kann, daß die dem Laboratorium angelieferten, mit härterem Wasser gefüllten Flaschen oft auf der Wasseroberfläche und an den Wänden Ausscheidungen von Calciumcarbonat zeigen, eine Erscheinung, die damit zusammenhängt, daß entsprechend unseren obigen Ausführungen ein Teil der freien Kohlensäure während des Transportes verdunstet ist, womit dann diese Ausscheidungen Hand in Hand gehen müssen. In einem derartigen Wasser kann man aber mit vollster Genauigkeit nachträglich die Alkalität nicht mehr bestimmen. Dazu kommt noch, dass manche Flaschen Alkali und Kieselsäure an das Wasser abgeben.

Legt man gleichwohl auf die genaueste Bestimmung der Alkalität keinen Wert und will man diese bei der Entnahme ersparen, so kann man folgendermaßen verfahren: Man mißt in einem 25 ccm-Mischzylinder 20 ccm Wasser ab, gibt 1 Tropfen Methylorange hinzu und tropft dann aus einer Tropfflasche soviel Tropfen $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure hinzu, als 0,15 ccm entsprechen. Die Tropfenzahl probiert man für die ver-

¹⁾ 2 Tropfen einer Lösung 1 : 1000.

wendete Flasche ein für allemal aus. Bei der von uns verwendeten Flasche beträgt die Anzahl der Tropfen, die 0,15 ccm entsprechen, 6. Tritt nun nach dem Zutropfen der $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure und nachfolgendem Durchschütteln der Umschlag des Methyloranges ein, so beträgt die Härte nicht über 10,5⁰, und man kann im unverdünnten Wasser die freie Kohlensäure titrieren. Ist der Umschlag nicht eingetreten, enthält also das Wasser eine größere Carbonathärte, so gibt man nochmals die 0,15 ccm entsprechende Tropfenzahl hinzu; schlägt jetzt das Methylorange um, so verdünnt man einfach. Muß man dagegen noch ein- oder zweimal je 0,15 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure bis zum Umschlag hinzufügen, so muß man mehr als auf das Doppelte verdünnen. Aus praktischen Gründen wählt man dann am besten eine vierfache Verdünnung, die bei allen natürlichen Trink- und Brauchwässern ausreichen dürfte, da Wässer mit einer größeren Carbonathärte wie 40⁰ kaum vorkommen.

Ausgenommen sind dabei natürlich die Mineralwässer, bei denen zur einwandfreien Bestimmung der freien Kohlensäure besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig sind, und bei denen eine Titration der freien Kohlensäure überhaupt unzumutbar ist. In kohlensäurehaltigen Mineralwässern bestimmt man u. E., beiläufig bemerkt, die freie Kohlensäure am zweckmäßigsten, vorausgesetzt, daß keine störenden Stoffe, wie gebundene Kieselsäure vorliegen, als Differenz aus der gewichtsanalytisch ermittelten Gesamt-Kohlensäure und der Bicarbonatkohlensäure nach Lunge. Eine Störung erleidet die Bestimmung auch bei Wässern, die eisen- oder manganhaltig sind, da hierbei Alkali zur Fällung dieser Metalle verbraucht wird. Auch in diesen Fällen kann die Differenz von Gesamt-Kohlensäure und Bicarbonat-Kohlensäure Aufschluß über den Gehalt an freier Kohlensäure geben.

Das gewöhnliche destillierte Wasser enthält in den meisten Fällen reichliche Mengen von freier Kohlensäure; wie schon die verschiedensten Autoren dargelegt haben (vergl. Bruhns¹⁾). Der Gehalt des destillierten Wassers an freier Kohlensäure rührt zum Teil daher, daß sich beim Destillieren die Bicarbonate zersetzen unter Entbindung der halbgebundenen Kohlensäure, die im destillierten Wasser gelöst verbleibt. Man neutralisiert das zur Bestimmung der freien Kohlensäure zu verwendende Wasser am besten in folgender Weise: Man mißt aus dem vorhandenen Vorratsgefäß für destilliertes Wasser 200 ccm ab, setzt 1 ccm derjenigen Phenolphthaleinlösung, die für die Kohlensäurebestimmung verwendet werden muß und deren Herstellung unten noch genauer angegeben ist, hinzu und titriert mit Alkalien eben auf Rosa. Man setzt dann zu einer größeren Portion destillierten Wassers diejenige Laugenmenge hinzu, die sich nach der Titration für diese Menge berechnet, und mischt. Das neutralisierte destillierte Wasser wird in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

Für die Titration der Kohlensäure verfährt man nun in der Weise, daß man das Wasser aus einem Schlauch am Orte der Entnahme in langsamem, stetigem Strahl eine Zeitlang ausfließen läßt, und dann in ein 200 ccm-Kölbchen, wie wir es für die Titration empfohlen haben, langsam bis zur Marke aufsteigen läßt. Man setzt dann 1 ccm einer Phenolphthaleinlösung hinzu, die durch Auflösen von 350 mg reinem Phenolphthalein in 1 l Alkohol (95⁰%) hergestellt ist. Der Alkohol wird zweckmäßig durch Destillation unter Zusatz von etwas Barythydrat von seinem Säuregehalt befreit. Man läßt nun aus einer kleinen Bürette Kalkwasser oder $\frac{1}{20}$ N.-Natronlauge oder $\frac{1}{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung in das Kölbchen fließen. Nach jedem Zusatz verschließt man mit einem reinen Gummi- oder Korkstopfen und schüttelt um.

¹⁾ Deutsche Zuckerindustrie 1911.

Eine bestehenbleibende Rosafärbung zeigt das Ende der Reaktion an. Es empfiehlt sich, die Titration dann nochmals zu wiederholen, indem man die bei der ersten Titration verbrauchte Menge Alkali auf einmal zugibt und einen etwaigen Rest von Kohlensäure bis zur eben auftretenden Rosafärbung ausitiert.

Hat das Wasser bis 20^0 Carbonathärte, so gibt man mit Hilfe eines 100 ccm-Kölbchens 100 ccm neutralisiertes destilliertes Wasser in das 200 ccm-Titrierkölbchen, läßt alsdann das zu untersuchende Wasser aus dem Schlauch in derselben Weise bis zur Marke aufsteigen, setzt Phenolphthalein hinzu und titriert wie oben.

Hat das Wasser über 20^0 Carbonathärte, so gibt man mit Hilfe eines 100 ccm-Kölbchens 100 ccm destilliertes Wasser in das Titrierkölbchen, dann noch 50 ccm neutralisiertes destilliertes Wasser mit Hilfe eines 50 ccm-Messkölbchens, läßt dann bis zur Marke aufsteigen, setzt 1 ccm Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert nun die vierfache Verdünnung in derselben Weise wie oben.

Ist die Carbonathärte eines zu untersuchenden Wassers bekannt, so kann man die Titrierkölbchen schon im Laboratorium mit der notwendigen Menge destillierten Wassers, dem man dann auch gleich 1 ccm Phenolphthalein zusetzt, beschicken.

Aus der Tabelle III ergibt sich, daß Wässer, die eine sehr hohe Carbonathärte aufweisen, auch ziemlich viel freie Kohlensäure enthalten müssen, womit, wenn sie unverdünnt titriert würden, ein hoher Verbrauch an alkalischer Titrierflüssigkeit notwendig wäre. Es ist also nicht anzunehmen, daß durch die vorgenommene Verdünnung der Gehalt an Kohlensäure soweit reduziert wird, daß durch einen zu geringen Verbrauch bei der Titration die Fehlerquellen zu groß werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Hauptergebnisse unserer Arbeit fassen wir in folgende Schlußsätze zusammen:

1. Die Annahme von Noll, daß wir bei den Versuchen über die Bestimmung der freien Kohlensäure, die wir vor einiger Zeit veröffentlichten, mit einer starken Phenolphthaleinlösung gearbeitet haben, entspricht nicht den Tatsachen. Wir haben vielmehr, wie wir das auch in einer späteren Arbeit angegeben haben, auf 200 ccm zu titrierendes Wasser etwa 10 Tropfen = 0,28 ccm einer Phenolphthaleinlösung 1:1000 genommen.

2. Unsere frühere Arbeit richtet sich in erster Linie gegen die Rosolsäure als Indicator beim Nachweis und der Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser. Wir haben mit Phenolphthalein und Alkalien Bicarbonatlösungen mit bis zu 10^0 Carbonathärte und bis zu etwa 60 mg freier Kohlensäure titriert und hatten im übrigen die Absicht, auf die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser näher zurückzukommen.

3. Die Noll'schen Befunde lassen sich in drei Sätze zusammenfassen:

- a) Bicarbonatlösungen ergeben mit viel Phenolphthalein eine Rotfärbung,
- b) Bicarbonatlösungen geben mit sehr wenig Phenolphthalein keine Färbung und zeigen einen sauren Charakter.
- c) Die Menge der Säure, die man zufügen muß, um die durch starke Phenolphthaleinlösung rot gefärbten Bicarbonatlösungen zu entfärben, und die Menge der Lauge, die man zu Bicarbonatlösungen mit schwachem Phenolphthalein hinzufügen muß, bis die Rotfärbung auftritt, wachsen mit der Bicarbonat-Konzentration.

4. Die Ostwald'sche Indikatoren-Theorie ist nicht mehr haltbar und man muß

nach Thiel jetzt als erwiesen annehmen, daß bei der Farbänderung des Indicators eine chemische Umlagerung innerhalb des Moleküls vor sich geht. Maßgebend für die Stärke der Färbung sind die Gleichgewichte zwischen der Chromoform und der Leukoform des Indicators. Bei den alkalimetrischen und acidimetrischen Indikatoren sind diese Gleichgewichte abhängig von der Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen-Konzentration der Lösung.

5. In reinen Natriumbicarbonatlösungen ist infolge der Hydrolyse stets eine bestimmte Menge von OH-Ionen vorhanden. Nach neueren Untersuchungen von Auerbach und Pick ist diese OH⁻-Konzentration von 0,2 bis 0,001 N.-Natriumbicarbonat-Lösungen konstant. Sie hat den äußerst geringen Wert von 0,0015 Millimol bei 18°. In Übereinstimmung damit fanden wir, daß innerhalb dieses Konzentrationsbereiches die Bicarbonatlösungen aller Stärken die gleiche Phenolphthaleinmenge gebrauchen, um eben angefärbt zu werden.

6. Die alkalische Reaktion der Bicarbonatlösungen gegen starke Phenolphthaleinlösungen erklärt sich daher aus dem Vorhandensein der Hydroxyl-Ionen. Die saure Reaktion der Bicarbonatlösungen gegen dünne Phenolphthaleinlösungen rührt daher, daß bei der vorhandenen OH⁻-Konzentration nicht genügend Indikator-Chromoform gebildet ist, um dem Auge sichtbar zu werden.

7. Die unter 3c genannten Noll'schen Befunde erklären sich daraus, daß die Verschiebung der Hydroxyl-Ionen-Konzentration nicht von der absoluten Menge von Wasserstoff- bzw. Carbonat-Ionen abhängt, sondern daß die Verhältnisse von Bicarbonat zu Kohlensäure bzw. Carbonat maßgebend sind.

8. Von einer $\frac{1}{100}$ N.-Natriumbicarbonatstärke an abwärts ist die Störung nur mehr so gering, daß die vorhandenen Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen ausreichen, eine mit Phenolphthalein eben angefärbte Bicarbonatlösung zu entfärben bzw. deutlicher rot zu färben. Deshalb ist von einer etwa $\frac{1}{100}$ N.-Bicarbonatlösung an in Bicarbonatlösungen eine genügend genaue Bestimmung der Kohlensäure möglich.

9. Bei erdalkalischen Bicarbonaten muß stets nach vorliegenden Gleichgewichtsverhältnissen eine gewisse Menge freier Kohlensäure im Wasser gleichzeitig vorhanden sein, damit das erdalkalische Bicarbonat als solches in Lösung bleibt und nicht unter Abspaltung von freier Kohlensäure Calciumcarbonat ausfallen läßt. In einer anderen Arbeit haben wir die zu jedem Gehalt an gebundener Kohlensäure in diesem Sinne notwendige freie Kohlensäure ermittelt; die Zahlen sind in Tabelle III angegeben.

10. Erdalkalische Bicarbonate, die keine freie Kohlensäure gleichzeitig enthalten, sind übersättigte Lösungen und als solche außerordentlich leicht zersetzlich unter Ausscheidung von unlöslichem Calciumcarbonat und Abspaltung von freier Kohlensäure. Die mit Alkalien fertig titrierten natürlichen Wässer sind also sämtlich in diesem Sinne übersättigte Lösungen. Erreicht die Härte keine zu große Höhe, so sind sie aber genügend lange Zeit beständig. Bei Carbonathärten über 15—20° dagegen tritt schon oft während des Titrierens Ausscheidung von Calciumcarbonat ein, sodaß derartige Wässer nicht unverdünnt titriert werden können. Nicht nur wegen der Störung des Phenolphthaleinumschlages sind also zu starke Bicarbonatlösungen bei der Titration zu vermeiden, sondern auch um ein Ausfallen von Calciumcarbonat bei der Titration zu verhindern.

11. Durch Versuche konnten wir zeigen, daß, wenn man eine bestimmte Carbonathärte vor der Titration nicht überschreitet, man bei allen Kohlensäuregehalten bis über 100 mg im Liter mit Alkalien und Phenolphthalein den richtigen Wert titrieren kann.

12. Man muß in geschlossenen Kölbchen titrieren mit möglichst wenig Luftraum. Das zu untersuchende Wasser muß durch Abhebern in die Kölbchen überführt werden. Offenes Titrieren und Abpipettieren bewirken beträchtliche Fehler. Es ist für die Werte gleichgültig, ob mit Natronlauge, Natriumcarbonatlösung oder Kalkwasser titriert wird. Auf 200 ccm muß 1 ccm einer Phenolphthaleinlösung von 0,35 g auf 1000 ccm Alkohol genommen werden. Enthält das Wasser mehr als 10^0 Carbonathärte, so muß mit neutralisiertem destilliertem Wasser verdünnt werden.

Nachtrag.

Während der Drucklegung dieser Schrift erschienen Arbeiten von Fr. Auerbach¹⁾ und L. Grünhut²⁾, die sich ebenfalls kurz mit der Noll'schen Veröffentlichung befassen. Auerbach verwahrt sich gegen eine unberechtigte Kritik, die Noll an einer früheren Arbeit des Autors geübt hat.

Grünhut bespricht kritisch unsere Arbeit, die Arbeiten von J. W. Ellnes und J. C. Beneker³⁾ und H. Noll. Er schreibt am Schluß: „Zu der Arbeit von Noll ist zu bemerken, daß ihre quantitativen Ergebnisse, wie eine kritische Durchsicht lehrt, nicht alle miteinander in Einklang zu bringen sind, und daß sie andererseits den allgemeinen Erfahrungen über den Wert des Verfahrens von Seyler-Trillich widersprechen. So haben nicht nur Tillmans und Heublein, sondern auch J. W. Ellnes und J. C. Beneker nach dieser Methode sehr befriedigende Resultate erhalten; ich kann das gleiche auch auf Grund unveröffentlichter Versuche von mir selbst berichten. Die Angaben von Noll machen demnach wohl eine nochmalige experimentelle Nachprüfung wünschenswert.“

Diese Nachprüfung dürfte in der vorliegenden Arbeit vorhanden sein.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1912, **25**, 1722.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1912, **51**, 691.

³⁾ Journal of the American Chemical Society 1901, **23**, 405.

Polarimetrische Bestimmung der Bananenstärke.

Von

G. Baumert.

Mitteilung aus dem Universitäts-Laboratorium
für Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

[Eingegangen am 13. August 1912].

In ihrer Ende vorigen Jahres veröffentlichten Arbeit haben J. König, W. Greifenhagen und A. Scholl¹⁾ den Polarisationswert von 19 verschiedenen Stärkesorten bestimmt, unter denen sich jedoch die Bananenstärke nicht befindet. Diese scheint überhaupt bisher nur einmal direkt und zwar gewichtsanalytisch von K. Yoshimura²⁾ im hiesigen Laboratorium bestimmt worden zu sein.

R. Reich³⁾ benutzte bei seinen neuerlichen ausführlichen Untersuchungen das

¹⁾ Diese Zeitschrift 1911, **22**, 705.

²⁾ Diese Zeitschrift 1911, **21**, 406.

³⁾ Diese Zeitschrift 1911, **22**, 208.