

In meinem Laboratorium wird die Quarzlampe zu Untersuchungszwecken im ultravioletten Licht verwendet, wobei sie, wie erwähnt, in einigen Fällen mehrere Tage und Nächte ununterbrochen brennt. In welchem Fall das Quecksilber nun austritt, ob beim Dauerbrennen oder beim häufigeren Zünden, konnte ich noch nicht feststellen. Es bleibt die Tatsache bestehen, daß aus meinem Brenner Quecksilber ausgetreten ist, das bei der hohen Temperatur der Lampe lebhaft verdampft. In allen Fällen, wo eine Quarzlampe als Analysenlampe oder Höhengsonne verwendet wird, scheint die Gefahr der Quecksilberverdampfung vorzuliegen.

Ich kann also die Beobachtung von Prof. Zangger bestätigen und werde, zur Zeit mit einer Methode des Nachweises und der Bestimmung geringer Mengen Quecksilber in der Luft beschäftigt, versuchen, mittels dieser Methode weitere Ausschlüsse über die Möglichkeit des Entweichens von Quecksilber aus der Lampe festzustellen.

Es ist wohl anzunehmen, daß es sich nur um „herausgedrücktes Dichtungsquecksilber“ handelt, aber es scheint auch sicher, daß bei den hohen Temperaturen der Lampe das Dichtungsquecksilber auch als Dampf denselben Weg findet, ohne daß nach Erlöschen und Abkühlen der Lampe hier wieder metallisches Quecksilber zu sehen ist. [A. 25.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Zur Kenntnis titrimetrischer Kohlensäurebestimmungen.

Von LENNART SMITH und GUNNAR WODE, Lund.

(Eingeg. 4. Januar 1928.)

Bei einer analytischen Untersuchung der Zusammensetzung der Wässer aus den Torrebergabohrungen der Stadt Malmö untersuchten wir aus speziellen Ursachen besonders die verschiedenen Bestimmungsmethoden für Kohlensäure und sammelten dadurch ein ziemlich umfassendes Ziffernmaterial. Dies hat uns einen interessanten Vergleich zwischen den genannten Methoden erlaubt, wodurch über deren Genauigkeit und praktische Verwendbarkeit neue Auskunft gewonnen wurde. Da wir außerdem in der Literatur kein Zahlenmaterial von solcher Umfassung wie das unsrige haben finden können, so halten wir eine Veröffentlichung für angezeigt.

Bemerkungen zu den analytischen Methoden.

1. Bestimmung freier Kohlensäure.

Wenn, wie unten immer vorausgesetzt wird, die Menge der freien Kohlensäure genügend groß ist, um die Gegenwart merkbarer Mengen Carbonationen zu verhindern, sind mehrere sowohl direkte als auch indirekte Methoden denkbar. Insgesamt sind vier Methoden zur Verwendung gekommen. Bei vollständiger Analyse hat man am einfachsten: Freie Kohlensäure = Σ -Säuren — Σ -Basen. Daneben ist: Freie Kohlensäure = Gesamtkohlensäure — Bicarbonationen; die letzteren werden solchenfalls bei Gegenwart von Methylorange titriert. Weiter ist eine von Ramberg¹⁾ benutzte Methode verwendbar. Er berechnet aus einer Totalkohlensäurebestimmung und einer „Winkler-Westerberg“-Titrierung²⁾ die freie Kohlensäure. Man erhält sie als Differenz zwischen zwei größeren Zahlen. Der prozentuale Fehler in der Bestimmung der freien Kohlensäure wird also um so größer, je kleiner der Gehalt der Wässer an Kohlensäure ist. Die einfachste Methode ist die direkte Titrierung mit Phenolphthalein als Indikator. N. Bjerrum³⁾ findet, daß man Kohlensäure mit Natronlauge und viel Phenolphthalein (0,3 ccm 1%iger Lösung pro 100 ccm Wasser) einbasisch titrieren kann. Der beste Endpunkt soll eine Wasserstoffionenkonzentration von $p_H = 8,4$ haben: Puffergemisch von 3,7 ccm „Salzsäure“ und 6,3 ccm „Borat“ nach Sørensen. Mit einem solchen Puffer als Vergleichslösung haben wir freie Kohlensäure titriert.

Bjerrum schätzt den wahrscheinlichen Fehler zu $1/70$ der zur Neutralisation nötigen Alkalimenge. Wenn aber schon vor dem Anfang der Titrierung neben

Kohlensäure auch Bicarbonat zugegen ist, so sollte der Fehler in Prozent der Summe dieser beiden Konzentrationen berechnet werden. Die praktische Begrenzung der Methode ist also durch die Theorie bestimmt. Das Fehlerprozent scheint aber nach den Resultaten dieser Untersuchung ein wenig kleiner zu sein, als von Bjerrum geschätzt wird. Von Interesse ist die Bemerkung Bjerrums, daß die Fehler bei dieser Titrierung vom Volumen unabhängig sind. „Aber“, fügt er hinzu, „die experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Schlüsse steht noch aus.“

Der Praktiker hat schon lange die Phenolphthaleinmethode benutzt, meist als „Seyler-Trillichs-Methode“. Tillmanns und Heublein⁴⁾ studierten die praktische Ausführung der Bestimmung eingehend, und ihr Verfahren wird gewöhnlich von den Handbüchern der Wasseranalyse empfohlen. Sie sagen, die Titration solle mit einer bestimmten Phenolphthaleinmenge geschehen, bis eine fünf Minuten bestehende, „eben, aber deutlich sichtbare, Rosafärbung“ entsteht. Dieser Ausdruck ist sehr unbestimmt. Wir versuchten, ohne Eichungslösung bis zu einer „bestehenden“ Rosafärbung mit Sodalösung (nach Kluts Angaben) zu titrieren, erhielten aber sehr unbefriedigende Resultate. Nach langer Übung kann man möglicherweise die richtige Farbe treffen. Tillmanns und Heublein haben auch versucht, immer bis zu einer bestimmten Phenolphthaleinfarbe mit Eichungslösung zu titrieren, haben jedoch diese Methode verworfen, teils weil sie umständlicher ist, und teils weil — wie sie sagen — viele Augen kleine Farbdifferenzen nicht sehen können, diese Differenzen jedoch beträchtliche Kohlensäuremengen bedeuten können, besonders wenn die Bicarbonatkonzentration beim Endpunkte groß ist. Aber auch, wenn man, wie sie vorschlagen, die Indikatorkonzentration so wählt, daß der Indicator von einer Bicarbonatlösung eben gefärbt wird, vermeidet man die letztgenannten Schwierigkeiten nicht. In $n/10$ -Bicarbonatlösung muß man nach ihren eigenen Versuchen viele Kubikzentimeter $n/10$ -Salzsäure zusetzen, um Entfärbung zu erhalten, in $n/100$ -Lösung aber sind einige Tropfen genügend. Dies bedeutet ja, daß Tillmanns Methode für konzentrierte Lösungen unbrauchbar ist. Tillmanns und Heublein geben auch $n/100$ -Bicarbonatkonzentration als die obere Grenze der Titration freier Kohlensäure an. Wir haben bei den genannten Verfassern keine Angabe über die mit der Methode zu erreichende Genauigkeit finden können.

¹⁾ Unsere Arbeit war eine Fortsetzung von früheren, besonders von L. Ramberg (Lunds Univ. Årsskrift N. F. Afd. 2, Bd. 8, Nr. 5 [1912]) ausgeführten Untersuchungen, die die eventuellen Veränderungen der Wässer durch die Verwendung der Brunnen zum Gegenstand hatten.

²⁾ Diese Methode wird S. 210 beschrieben.

³⁾ Ahrens, Vorträge, Bd. 21 [1914].

⁴⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 23, 289 [1917].

Die Konzentrationen freier Kohlensäure in unseren Bestimmungen schwankten zwischen 0,5 und 1,5 Millimol pro Liter, und die der gleichzeitig anwesenden Bicarbonationen zwischen 5,0 und 7,5 Millimol. Daß die Größe der Versuchsfehler¹⁾ von der Kohlensäurekonzentration abhängen, haben wir nicht finden können.

Um zu prüfen, ob die Methode mit Vergleichslösung auch bei höheren Bicarbonatkonzentrationen verwendbar war, machten wir folgende Versuche. Zu 100 ccm n_{10} -Bicarbonatlösung, welche mit 0,3 ccm 1% Phenolphthaleinlösung annähernd die von der Theorie geforderte Farbennuance befaß, wurden „S“ ccm n_{10} -HCl gesetzt und dann mit „L“ ccm n_{10} -Lauge zurücktitriert²⁾ unter Benutzung einer n_{10} -Bicarbonatlösung als Vergleichslösung. F = Fehler in ccm n_{10} -Säure und gleichzeitig in % der totalen Kohlensäuremenge.

Tabelle 1.

S	3,94	2,12	3,93	3,12
L	3,81	1,91	3,77	3,07
F	-0,13	-0,21	-0,16	-0,05

Die durchgehend negativen Fehler sind vielleicht auf Kohlensäureverluste bei der außergewöhnlich hohen Temperatur des Wassers und des Zimmers zurückzuführen. Die zugesetzte Säure gibt den Lösungen einen Gehalt an freier Kohlensäure von derselben Größenordnung wie in den untersuchten natürlichen Wässern. Der Fehler ist durchschnittlich 4% an freier Kohlensäure. Es folgt hieraus, daß diese Methode nicht wie die Tillmannsche zu Konzentrationen unter 0,01 Mol beschränkt ist. In einfacher Weise kann man ja auch prüfen, wieviel ccm n_{10} -Säure oder -Lauge zu 100 ccm mit der angegebenen Menge Phenolphthalein gefärbter n_{10} -Bicarbonatlösung gesetzt werden sollen, um sichtbare Farbdifferenzen hervorzurufen. Für ungeübte Personen fanden wir die Grenze zu etwa 0,3 ccm, für geübte zu etwa 0,2 ccm.

Indessen ist es denkbar, daß die Farbe, welche reine Bicarbonatlösungen gegen Phenolphthalein zeigen, bei weniger verdünnten Lösungen nicht unabhängig von der Konzentration des Bicarbonats ist, wodurch natürlicherweise die Anwendung einer und derselben Vergleichslösung (mit $pH = 8,4$) unmöglich gemacht wäre. Um dies zu prüfen, stellten wir folgende Verdünnungsversuche an: Eine ein wenig mit Carbonat verunreinigte 0,1-molare Lösung von Bicarbonat wurde nach Zusatz von 0,3 ccm 1% Phenolphthalein durch Salzsäure zu der gleichen Farbe wie derjenigen eines Puffergemisches von $pH = 8,4$ gebracht. Dann wurden 20 ccm dieser Bicarbonatlösung unter Ergänzung der Phenolphthaleinmenge mit reinem Wasser zu 100 ccm verdünnt. In dieser 0,02-molaren Lösung waren jetzt 0,17 ccm n_{10} -Säure erforderlich, um die richtige Farbe zu erreichen. Zum zweiten Male wurde in derselben Weise zu einem Fünftel verdünnt, wobei die resultierende 0,004-molare Lösung etwa 0,02 ccm Lauge brauchte, um die richtige Farbe anzunehmen. Eine Wiederholung des Versuches mit neuem Puffergemisch, neudestilliertem Wasser usw. gab genau dasselbe Resultat. Die Fehler, die von der verschiedenen Verdünnung herrühren, sind also in Betracht der Größe der oben erwähnten Titrierungsfehler zu vernachlässigen. Ob diese Fehler von Salzwirkung herrühren oder von der Nichtigkeit der Theorie in mehr konzentrierten Lösungen, ist ja hierbei gleichgültig.

2. Bestimmung von Bicarbonatkohlensäure.

Wenn die vollständige Analyse von einem Wasser mit Überschuß an freier Kohlensäure vorliegt, kann die Konzentration des Bicarbonats berechnet werden, indem der Unterschied zwischen den Äquivalenten von Basen und von starken Säuren die Bicarbonatkonzentration darstellt. Durch direktes Titrieren erhält man

die Bicarbonatkohlensäure am einfachsten³⁾ nach Küster: Methylorangeltitrierung bei Zimmertemperatur mit einer Vergleichslösung voll mit Kohlensäure gesättigtem (also in bezug auf Kohlensäure etwa 0,05 Mol) Wasser. Beim Vergleich in diffusum Tageslicht auf einer großen Unterlage von weißen, gewöhnlichen Filtrierpapieren kann ein normales Auge⁴⁾ in Lösungen von etwa der genannten Konzentration die Differenzen sehen, die ein bis zwei Tropfen n_{10} -Säure pro 100 ccm Lösung hervorrufen.

In Lösungen von solcher Verdünnung wie die hier untersuchten erhält man aber auch nicht mit Vergleichslösung ganz richtige Resultate. Sie werden zu hoch. Der Fehler nimmt aber mit steigender Konzentration des Bicarbonats ab und verschwindet bei 0,05-m-Lösungen.

Man berechnet die Totalfehler, die bei der Titrierung verdünnter Lösungen mit gesättigter Kohlensäurelösung als Vergleichslösung entstehen — vorausgesetzt, daß die Kohlensäure von der Lösung vollständig zurückgehalten wird —, in bekannter Weise wie folgt. (In den Gleichungen ist C die Konzentration von NaHCO_3 oder die Totalkonzentration der Kohlensäure beim Endpunkt, $10^{-3,91}$ ist die Wasserstoffionenkonzentration in 0,05-m-Kohlensäurelösungen und $10^{-6,52}$ die primäre Dissoziationskonstante der Kohlensäure.)

$$[\text{Cl}] + [\text{HCO}_3] = [\text{Na}] + [\text{H}] = C + 10^{-3,91}; \quad 10^{-3,91} \cdot [\text{HCO}_3] \xrightarrow{10^{-6,52}} 10^{-6,52} [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = C; \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] \xrightarrow{10^{-6,52}} 10^{-6,52} [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Der Titrierungsfehler ist die Differenz zwischen $[\text{Cl}]$, das heißt zugefügter Salzsäure und der Bicarbonatkonzentration C (in Mol. pro Liter). In 0,05-m-Lösung ist der Fehler gleich Null, in 0,025 m = +0,06, in 0,010 m = +0,10 ccm und in 0,002 m = +0,13 ccm n_{10} -Salzsäure, alles pro 100 ccm Volumen.

Es ist schwierig, die Richtigkeit einer solchen Berechnung experimentell zu prüfen, weil die Fehler, die von Verunreinigungen im Bicarbonat herrühren, bei den höheren Konzentrationen viel größer sind als die theoretischen Titrierungsfehler. Einige Versuche wurden teils mit reinem Bicarbonat, nach Auerbach⁵⁾, bereitet, und teils mit Kahlbaums Präparat pro analysi ausgeführt. Sie wurden mit n_{1000} -Säure immer bis an dasselbe Endvolumen, 100 ccm, unter vorsichtigem Umschwenken titriert. (3 Tropfen 0,01%iger Methylorangefärbung, Erlenmeyerkolben von 100 ccm.) Das Präparat von Kahlbaum stellte sich als carbonathaltig heraus und verbrauchte in 0,05-m-Lösung ungefähr 0,5% mehr Säure als berechnet, das nach Auerbach bereitete bei derselben Konzentration aber etwas zu wenig Säure (0,1–0,2%). In mehr verdünnten Lösungen, die etwa dieselbe Bicarbonatkonzentration als die Wässer hatten, gab das letzte Präparat folgende Resultate:

Tabelle 2.

M	Gef. Fehler	Ber. Fehler	Diff.
0,010	+0,11	0,10	+0,01
0,002	+0,13	0,12	+0,01

M = die Molarität der beim Endpunkte freigemachten Kohlensäure. Die in der Tabelle angeführten Ziffern sind direkt in ccm n_{10} -Säure angegeben und „Gef. Fehler“ sind Mittelwerte von wenigstens vier Versuchen (Abweichung vom Mittelwert $\pm 0,02$ ccm). In den verdünnten Lösungen, um die es sich hier meist handelt, ist folglich die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut. Bei unseren Methylorangeltitrierungen haben wir mit einer Korrektur von -0,10 ccm Säure pro 100 ccm Wasser gerechnet.

3. Bestimmung von Totalkohlensäure.

Westerbergs¹⁰⁾ vorzügliche Vakuummethode wurde hierzu benutzt. Man macht die Kohlensäure mit

¹⁾ K. Söndén (Tekn. Tidskr. 55, 9 [1925]) beschreibt eine Methode, die zwar gute Resultate gibt, aber sehr verwickelt ist. Die Chloride im Wasser werden zuerst mit Silbernitrat gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure verdampft und der Überschuß von Säure zurücktitriert.

²⁾ Nach Versuchen an mehreren Personen.

³⁾ Arbb. Reichsgesundh.-Amt 1912.

⁴⁾ Svensk Tekn. Tidskr. 40, 49 [1912]. Eine Vakuummethode, die mit der Westerbergschen beinahe identisch ist, ist neulich von A. Sator vorgeschlagen worden (W. ist nicht angeführt.) (Chem. Ztbl. 1920, IV, 392; Journ. Soc. chem. Ind.)

⁵⁾ Die prozentischen Versuchsfehler!

⁶⁾ Die zugesetzte Säuremenge war dem Titrierenden unbekannt.

Weinsäure frei, treibt durch Kochen bei reduziertem Druck die Kohlensäure aus und fängt sie in einer Barytchlorbariumlösung¹¹⁾ auf. Der Überschuß von Baryt wird in gewöhnlicher Weise zurücktitriert. Die von uns benutzten Versuchsbedingungen unterscheiden sich nicht von den Westerberg'schen. Wie Ramberg (l. c.) hatten wir ein doppeltes Kugelrohr zwischen Destillationskolben (einem gewöhnlichen Destillationskolben) und Vorlage¹²⁾, das Kugelrohr wurde übrigens mit einer dritten Kugel in der Form eines Tropfenfängers verstärkt. Kontrollproben mit chemisch reinem Bicarbonat in Konzentrationen, die denjenigen der analysierten Wässer entsprachen, zeigten, daß man genaue Resultate erhält, wenn man die Kohlensäure in dem zur Verdünnung usw. benutzten, ausgekochten Wasser berücksichtigt und bei der Titrierung kohlensäurefreie Luft hineinbläst (Übereinstimmung $\pm 0,5\%$). Die Bestimmungen unten sind ohne die letzte Vorsichtsmaßregel gemacht und sind folglich ein wenig zu hoch, aber die Abweichungen liegen innerhalb der Versuchsfehler. Westerberg schreibt selbst nicht Einleitung kohlensäurefreier Luft bei der Titrierung vor. Selbstverständlich wird der ganze Destillationsapparat vor dem Gebrauch mit kohlensäurefreier Luft gefüllt.

4. Die von Westerberg modifizierte „Winklermethode“¹³⁾.

Es ist wohl bekannt, daß die sogen. Winklermethode für Bestimmung von freier und halbgebundener Kohlensäure (Fällung der Carbonate mit Überschuß von Baryt + Chlorbarium und Zurücktitrierung mit Säure) in Gegenwart von Magnesiumsalzen versagt. Westerberg fand (l. c.), daß Zusatz von Zucker¹⁴⁾ diesem Fehler in gewissem Grade abhilft, und vermutete, daß der Zucker das Ausfallen des Magnesiumhydroxyds verhindert. Diese Vermutung ist nicht ganz richtig. Durch besondere Versuche — in Abwesenheit von Carbonaten — fanden wir, daß Magnesiumsalze in den hier in Frage kommenden Konzentrationen auch bei Gegenwart von Zucker durch Baryt gefällt werden, aber die Fällung von Magnesiumhydroxyd tritt jedenfalls viel langsamer ein mit Zucker als ohne denselben. Man beobachtet auch, was Westerberg nicht erwähnt, daß die ausgefallenen Carbonate in Gegenwart von Zucker beinahe unmittelbar kristallisieren. Ohne Zucker tritt Kristallisation in der Regel erst sehr spät und oft trotz Impfen gar nicht ein. Möglicherweise kann auch diese schnelle Kristallisation zu der guten Wirkung, die der Zucker wirklich hat, beitragen. Westerberg führt keine Belegziffern für seine Methode an. Ramberg hat (l. c.) gezeigt, daß sie praktisch brauchbar ist. Die Winklermethode leidet bekanntlich auch in Abwesenheit von Magnesiumsalzen an vielen Fehlern. Zu ihnen kommen bei der Zuckermethode noch andere. Besonders ist hier die Einwirkung der Zeit zu bemerken. Die Zeit, die von dem Barytzusatz bis zu der Zurücktitrierung verfließt, soll so kurz wie möglich sein, weil der Säureverbrauch sonst zu klein wird. Andererseits schreibt Westerberg vor, daß die Carbonatfällung stehenbleiben soll, um Zeit zur Kristallisation zu haben. Wir glauben nicht, das dies notwendig ist, wenn man nämlich die Titration nicht bis zur vollständigen Entfärbung führt. Wir haben eine Viertelstunde nach dem Füllen

titriert, zu welcher Zeit die Carbonate so gut wie ohne Ausnahme kristallisiert sind.

Eine weitere Unsicherheit ist, daß der Farbumschlag auch beim Zuckerzusatz gegen das Ende etwas gleitend ist. Um diese Unsicherheit auszuschalten, haben wir immer mit einem Puffergemisch von $pH = 9,0$ (mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat), dem von Bjerrum theoretisch berechneten Titrierexponent der Winkler titrierung, titriert.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, haben wir Bicarbonatlösungen von bekannter Konzentration mit oder ohne Calcium- und Magnesiumsalzen teils nach Winkler und teils nach Winkler-Westerberg titriert. Die Lösungen wurden durch Heber bis an den Boden tarierter, kohlensäurefreier Kolben eingeführt, die bekannte Mengen Baryt + Chlorbarium enthielten. Die Titrationen sind ohne Einleitung kohlensäurefreier Luft ausgeführt, aber eine Korrektur ist für den Kohlensäuregehalt des destillierten (ausgekochten) Wassers angebracht.

In folgender Tabelle sind die Resultate (CO_2) in Millimol gefundener Kohlensäure pro Liter angegeben. Die Ziffern sind in der Regel Mittelwerte¹⁵⁾ von zwei Titrationen. Die Abweichung zwischen ihnen war ungefähr 1%, $Z =$ Zeit in Min. von dem Ausfällen bis zu der Zurücktitrierung. Alle Lösungen waren bezüglich $NaHCO_3$ 8,00 millimolar bereitet, 2a bis 4b enthielten daneben 2,3 Millimol $CaCl_2$ und 3a bis 4b 1,6 Millimol $MgCl_2$ pro Liter. Die Calciumkonzentration entspricht ungefähr derjenigen der analysierten Wässer, die Magnesiumkonzentration ist ein wenig größer.

Tabelle 3.

Nr.	Zucker	CO_2	Z	Bemerkungen
1 a	ohne	8,12	25	nicht krist. ¹⁶⁾
1 b	ohne	8,10	25	„ „
2 a	ohne	8,12	15	krist.
2 b	mit	8,01	15	krist.
3 a	ohne	8,50 ¹⁶⁾	90	nicht krist.
3 b	mit	8,19	10	krist.
4 a	ohne	8,17 ¹⁷⁾	15	nicht krist.
4 b	mit	8,01	30	krist.

Die gefundenen Werte sind durchgehend ein wenig zu hoch. In Gegenwart von Magnesiumsalzen werden sie am höchsten, wenn man ohne Zuckerzusatz und nach einigem Warten titriert. Nach kurzem Warten bekommt man auch ohne Zuckerzusatz einigermaßen brauchbare Resultate, aber es muß auch dann so langsam titriert werden, daß es in der Praxis unzweckmäßig wäre. In Gegenwart von Zucker kann mit normaler Geschwindigkeit und befriedigenden Resultaten titriert werden. Wenn man die Titrierung bis an schwächere Rosafärbung als diejenige des Puffergemisches geführt hätte, wären die Resultate ungefähr 0,05 Millimol niedriger ausgefallen, also durchgehend mit besserer Übereinstimmung.

Wie diese Titrierungsmethode in Gegenwart von Ferrosalzen ausfällt, haben wir nicht besonders untersucht. Die Konzentration dieser Salze liegt in den hier analysierten Wässern zwischen 0,06 und 0,10 Millimol pro Liter und ist folglich groß genug, um merkbare Fehler verursachen zu können.

5. Die Ausführung der Bestimmungen.

Um das Obenstehende zu vervollständigen, mag folgendes angeführt werden. Alle Proben langten in bis zum Pfropfen gefüllten Flaschen an und waren beim Anfang der Titration vollkommen klar. Die Proben der Kohlensäurebestimmungen wurden unmittelbar nach dem Öffnen der Flasche mit einem Heber, der zum Boden sowohl des Ab- wie Einfüllungsgefäßes eingeführt wurde, entnommen. Das letztere wurde vor und

¹¹⁾ Als Vorlage dient eine Saugflasche von etwa $\frac{3}{4}$ l.

¹²⁾ Die sog. Winklermethode sollte nach Tillmanns und Heublein eigentlich die Pettenkofer-Trillischsche genannt werden.

¹³⁾ 10 g Zucker werden in 25 cm 10%iger Bariumchloridlösung gelöst. Hierzu werden dann — wie gewöhnlich — Untersuchungswasser (150 bis 200 cm) und Baryt gefügt.

¹⁴⁾ Ausnahmen Nr. 3a und 4a.

¹⁵⁾ D. h. die Oberflächenschicht war nicht ganz klar beim Anfang der Titrierung.

¹⁶⁾ Die Titration geht äußerst langsam ($\frac{1}{2}$ Std.). Die farblose Lösung wird immer wieder rot.

¹⁷⁾ Titrierungszeit 15 Minuten.

nach der Füllung gewogen. Die Titration wurde so eilig wie möglich ausgeführt.

Die Titration der freien Kohlensäure mit Phenolphthalein wurde in engen Flaschen von 100 ccm, die von der Probelösung beinahe vollständig gefüllt wurden, ausgeführt. Die Natronlauge war $n/_{20}$ und die Bürette in $1/_{80}$ ccm geteilt. Tillmanns und Heublein schreiben kräftiges Umschütteln nach jedem Zusatz von Lauge vor. Wir haben es für besser und ausreichend gefunden, die Lauge unter vorsichtigem Umschwenken zuzusetzen und erst, wenn die Farbe derjenigen der Eichungs-lösung sehr nahe gekommen ist, die Flasche mit eingesetztem Pfropfen zu schütteln. Die Endfarbe blieb einige Minuten bestehen. Die Temperatur der Wässer war meistens etwas niedriger als diejenige des Zimmers.

Zu den beiden Westerberg'schen Methoden wurden von den Wasserproben 150 bis 200 ccm Wasser benutzt. Alle Titrierungsgefäße waren mit kohlensäurefreier Luft gefüllt, aber solche wurde nicht während des Titrierens eingeleitet. Der höchste Überschuß von Baryt war 10 bis 12 ccm $n/_{10}$ -Lösung. Bei diesen Bestimmungen und beim Titrieren freier Kohlensäure wurden Doppelproben genommen. Die im allgemeinen nur einfachen Proben der Methylorange-Titrierung wurden mit einer 100-ccm-Pipette auch unmittelbar nach der Öffnung der Flaschen, ehe Fällung durch die Einwirkung der Luft eingetreten war, entnommen. Sie wurden in 100-ccm-Erlenmeyerkolben, wie schon oben beschrieben ist, titriert.

Ziffernbeleg zu den Methoden.

Um eine Vorstellung von der Zusammensetzung der Wässer zu geben, führen wir hier die Analyse von dem Wasser der Sammlungsleitung an. Die Ziffern bedeuten Milligramm pro Liter. CaO 123,4; MgO 26,7; Na₂O 57,7; K₂O 8,6; Fe 4,5; Mn 0,18; Cl. 75,5; SO₄ 4,7; N₂O₅ 0,3; SiO₂ 25,5; Co₂ (totale) 130,7; CO₂ (freie) 42,8; P₂O₅ 0,71; H₃N 0,76. Alle Analysen waren ebenso vollständig wie diese. Nur wurde in der Regel Phosphorsäure nicht bestimmt; ihre Menge ist aber so klein, daß sie ohne Einwirkung auf die hier gemachten Berechnungen ist.

Folgende Bezeichnungen sind in den Tabellen benutzt worden. Die Buchstaben F, B und T bedeuten freie, Bicarbonat- und Totalkohlensäure: F_a = freie Kohlensäure aus der Analyse berechnet (Σ Säuren - Σ Basen), B_a = Bicarbonatkohlensäure aus der Analyse (Σ Basen - Σ starke Säuren), F_t = freie Kohlensäure nach Phenolphthaleintitrierung, B_m = Bicarbonatkohlensäure nach Methylorangetitrierung, T_w = Totalkohlensäure nach Westerberg. Endlich bedeuten F_w und B_w freie bzw. Bicarbonatkohlensäure indirekt aus den Westerberg'schen Bestimmungen berechnet.

In den Wässern sind ursprünglich wegen des Überschlusses von Kohlensäure alle Basen, auch Ferrohydroxyd und Ammoniak, gebunden. Bei der Berechnung von F_a und B_a haben wir deswegen auch diese schwachen Basen in Σ -Basen eingerechnet. Kann man denn annehmen, daß auch bei den Wasserstoffionenkonzentrationen, die bei den Endpunkten der verschiedenen Titrierungen vorkommen, Eisen und Ammoniak immer als Ionen vorliegen? Bei der Methylorangetitrierung ist dies sicher, und bei der Titrierung freier Kohlensäure könnten auch die beiden Basen als gebunden angenommen werden, wenn das Eisen gegen Oxydation geschützt wäre, was jedoch bei diesem langsamen Titrieren, wo der Endpunkt erst nach heftigem Umschütteln erreicht wird, vielleicht nicht der Fall ist. Wir haben vorgeschlagen, anzunehmen, daß die halbe Eisenmenge oxydiert wird, daß also eine entsprechende Menge der gebundenen Kohlensäure als freie Säure titriert wird. Bei Vergleich mit F_a soll folglich F_t korrigiert werden (F_t kor.)¹⁰⁾. Zuletzt schien es uns am ein-

fachsten, auch bei der Zuckertitration Ammoniak und Ferrohydroxyd als wirkliche Basen zu betrachten, wenn dies auch diskutierbar ist.

Die Größen F_a, B_a und T_w sind in den Tabellen als Vergleichszahlen benutzt worden, weil in den für das Berechnen dieser Größen zugrunde liegenden Zahlen nur eine Kohlensäurebestimmungsmethode eingeht, nämlich die sicherste von allen, die Westerberg'sche Vakuummethode. In den verschiedenen Tabellen werden die Wässer immer in derselben Ordnung angeführt, und deshalb werden ihre Nummern nicht wiederholt. Die Ziffern bedeuten Millimol pro Liter.

1. Freie Kohlensäure.

In Tabelle 4 haben wir die Resultate der titrimetrischen Bestimmungsmethoden mit F_a, in welcher Größe Ammoniak und Ferrohydroxyd als Basen eingerechnet sind, verglichen.

Tabelle 4.

Nr.	F _a	F _t	F _t kor.	Abweichung $\frac{100}{F_a}$	T _w -B _m	Abweichung $\frac{100}{T_w-B_m}$	F _w	Abweichung $\frac{100}{F_w}$
1	1,21	1,22	1,12	-7	1,13	-7	0,95	-21
2	0,66	0,76	0,69	+5	0,64	-3	0,73	+11
3	(0,55) ¹⁰⁾	0,83	0,75	(+36)	0,69	(+25)	0,66	(+20)
4	0,70	0,77	0,70	0	0,57	-19	0,93	+33
5	0,92	1,00	0,92	0	0,86	-7	0,98	+7
6	0,94	1,05	0,98	+4	0,96	+2	1,02	+9
7	1,31	1,44	1,37	+2	1,28	-5	1,24	-8
8	1,07	1,16	1,06	-1	0,93	-14	0,84	-21
9	0,52	0,48	0,48	-8	0,52	0	0,28	-50
10	0,81	0,97	0,90	-11	0,85	+5	0,92	+14

Die Tabelle zeigt, daß keine größeren systematischen Fehler zugegen sind, da die Abweichung zwischen F_a und den übrigen Ziffern abwechselnd positiv und negativ sind. Die Abweichungen sind am kleinsten für die Phenolphthaleinmethode (Nr. 9 ist gelüftetes Wasser, und Nr. 10 aus der Sammlungsleitung genommen und das Eisen darin schon im voraus teilweise oxydiert, welche Umstände die größeren Fehler bei diesen Wässern erklären). Die Ziffern für T_w-B_m sind weniger genau, wahrscheinlich hauptsächlich deshalb, weil sie Differenzen zwischen größeren Zahlen sind, möglicherweise auch, weil B_m mit Ausnahme von Nr. 9 und 10 nur durch Einzeltitrierungen bestimmt sind. Die überwiegend negativen Fehler stehen sicher im Zusammenhang mit den unten besprochenen positiven Fehlern in B_m. Die aus den beiden Westerberg'schen Methoden berechneten Ziffern (F_w) sind sehr unsicher.

2. Bicarbonatkohlensäure.

Die Genauigkeit der Methylorangetitrierung (B_m) geht schon aus dem oben Angeführten hervor, wird aber noch deutlicher durch einen unmittelbaren Vergleich wie in Tabelle 5. (In B_a sind — wie schon erwähnt — Ammoniak und Ferrohydroxyd als Basen eingerechnet.)

Tabelle 5.

B _a	B _m	Abweichung $\frac{100}{B_a-B_m}$	B _w	Abweichung $\frac{100}{B_w}$
7,43	7,51	+1,1	7,09	+3
5,47	5,40	+0,4	5,40	-1
(5,21)	5,07	(-2,7)	5,10	(-2)
5,00	5,18	+2,6	4,77	-5
5,71	5,77	+1,0	5,65	-1
6,20	6,18	-0,3	6,12	-1
7,52	7,58	+0,8	7,02	+1
6,39	6,53	+2,2	6,58	+8
5,60	5,61	0	5,67	+5
5,73	5,68	-0,0	5,62	-2

¹⁰⁾ Beim Titrieren freier Kohlensäure in eisenhaltigem Wasser soll man also, wenn obestehende Annahme betr. der Oxydation richtig ist, die gefundene Anzahl Molen freier Kohlensäure um die halbe Anzahl Eisenäquivalente vermindern, um die Anzahl der in dem ursprünglichen Wasser wirklich freien Molen Kohlensäure zu erhalten.

¹⁰⁾ Die Bestimmung der Alkalien ist unsicher.

In einer anderen vollständigen Analyse von gelüftetem Wasser war $B_a = 6,28$ und $B_m = 6,24$. Bei durchgehenden Doppelbestimmungen wäre die Übereinstimmung vermutlich noch besser gewesen. Die meistens positiven Abweichungen in B_m könnten auf Oxydation der Ferrozuferriionen während des Titrierens deuten. Der größte negative Fehler ist in Wasser Nr. 10 aus der Sammlungsleitung, in welchem das Eisen schon im voraus oxidiert war. — Auch die aus den beiden Westerborgschen Methoden berechneten Bicarbonatmengen (B_v) stimmen leidlich mit B_a . Die Übereinstimmung ist am besten, wenn Eisen- und Ammoniak als Basen gerechnet werden, was darauf zu deuten scheint, daß sie bei $p_{II} = 9,0$ in der Tat Kohlensäure binden. Denkbar wäre es auch, daß Ferrocacbonat beim Barytzusatz ausgefällt, und dann bei $p_{II} = 9,0$ nicht wieder gelöst wird. Die positive Abweichung bei Nr. 9 (eisenfreies, gelüftetes Wasser) widerspricht scheinbar einem solchen Benehmen des Eisens, wahrscheinlich ist aber, wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, die Bestimmung der Gesamtkohlensäure (T_w) hier zu hoch ausgefallen, und dieser Fehler kommt in B_w verdoppelt wieder.

3. Gesamtkohlensäure.

In Wässern dieser Art, die freie Kohlensäure nebst Bicarbonat enthalten, kann man also, wie aus dem Obenstehenden hervorgeht, die gesamte Kohlensäure sehr einfach durch zwei Titrationsen, eine mit Phenolphthalein und eine mit Methylorange, bestimmen. Alle Operationen können während einiger Minuten ausgeführt werden. Tabelle 6 zeigt die zu erreichende Genauigkeit. Die Übereinstimmung zwischen T_w und $(F_t + B_m)$ muß als gut bezeichnet werden. Korrigiert man die Phenolphthaleintitrierung wie oben für teilweise Oxydation des Eisens, so wird die Übereinstimmung noch besser ($F_{t\text{kor}} + B_m$). Die noch übrigbleibenden positiven Abweichungen sind möglicherweise aus der oben ver-

muteten Oxydation des Eisens bei der Methylorange-titrierung zu erklären. — Gesamtkohlensäure kann natürlich auch aus „Zuckertitrierung“ und Methylorange-titrierung berechnet werden. Obgleich wir glauben,

Tabelle 6.

T_w	$(F_t + B_m)$	Abweich. %	$(F_{t\text{kor}} + B_m)$	Abweich. %	$x + y$	Abweich. %
8,64	8,73	+1,0	8,63	—0,1	8,55	—1,0
6,13	6,25	+1,9	6,18	+0,8	6,18	+0,8
5,76	5,90	+2,4	5,82	+1,0	5,75	—0,2
5,70	5,90	+3,5	5,83	+2,2	5,88	+3,2
6,63	6,77	+2,1	6,69	+0,9	6,69	+0,9
7,14	7,27	+1,8	7,16	+0,3	7,17	+0,4
8,86	9,02	+1,8	8,95	+1,0	8,84	—0,2
7,46	7,69	+3,0	7,59	+2,0	7,42	—0,5
6,13	6,09	—0,7	6,09	—0,7	6,00	—2,1
6,53	6,65	+1,8	6,58	+0,8	6,58	+0,5

daß diese Methode, ehe sie eingehender untersucht worden ist, von keiner praktischen Bedeutung werden kann, führen wir doch die daraus berechneten Werte unter „ $(x + y)$ “²⁰⁾ kurz an, weil sie so überraschend gut stimmen. Vielleicht wirken hier zwei Fehler einander entgegen.

Die Tabelle 6 zeigt indessen, daß man die direkten Bestimmungsmethoden der Gesamtkohlensäure, die immer umständlicher sind, gleichgültig, ob Vakuum benutzt wird oder nicht, vermeiden kann, wenn man sich nämlich die Mühe nimmt, Eichungslösungen zu benutzen. Solche zu bereiten, fordert ja nur wenige Minuten, wenn man die Sørensen'schen Lösungen, die vollkommen haltbar sind, in Vorrat hat. Jedoch werden Titrationsen mit Eichungslösungen von den Praktikern sehr ungern benutzt. [A. 5.]

²⁰⁾ Bei der Zuckertitrierung bestimmt man die Summe $2x + y$ und bei der Methylorange-titrierung y , wo x Molen freier Kohlensäure und y Molen Bicarbonat bedeuten. Durch Addition und Halbierung erhält man die Gesamtkohlensäure.

Versamlungsberichte.

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektro-Chemie.

Berlin, 23. Januar 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. Freundlich.

Prof. Dr. O. Meyerhof: „Über die Rolle der Phosphorsäure für die enzymatische Zuckerspaltung.“

Die Gleichung von Gay-Lussac über die Umwandlung von Zucker in Alkohol ist nur eine Bilanzgleichung. Später stellte man fest, daß sich die Umsetzung in zwei Phasen vollzieht. Zunächst reagieren zwei Moleküle Glucose mit zwei Molekülen Phosphat. Dann zersetzt sich das eine Molekül Glucose in Kohlensäure und Alkohol, das zweite bildet eine Hexosediphosphorsäure. In der zweiten Phase zerfällt dann die Hexosediphosphorsäure in Fruktose und Phosphat. Harbour und Young haben festgestellt, daß der Geschwindigkeitsabfall stöchiometrisch ist. Robison hat dann noch das Vorhandensein der Hexosemonophosphorsäure festgestellt, die Neuberg durch Spaltung der Diphosphorsäure erhielt. Emden nahm an, daß die Hexosediphosphorsäure bei der Bildung von Milchsäure im Muskel eine Rolle spielt. Neuberg wies dann nach, daß nicht die Hexosediphosphorsäure, sondern die Hexosemonophosphorsäure hieran beteiligt sei. Dem Vortr. selbst ist es in seinen früheren eigenen Arbeiten gelungen, das Ferment, das zur Milchsäurebildung im Muskel führt, zu extrahieren. Die Milchsäure wurde manometrisch durch Austreiben der Kohlensäure aus Bicarbonat bestimmt. Das Phosphat konnte auf $1/10$ mg genau bestimmt werden. Das Ferment selbst wurde nach der Methode von Willstätter so weit gereinigt, daß 98% des anhaftenden Muskeleiweißes ent-

fernt werden konnten. Die meisten der Versuche wurden jedoch nicht mit dem gereinigten Ferment, sondern mit dem Muskelextrakt selbst durchgeführt. Setzt man zu Glykogen das Ferment zu, so bildet sich Milchsäure; ein Teil des Phosphats verschwindet, es entsteht Hexosediphosphorsäure. Das Verhältnis ist hier nicht konstant. Traubenzucker wird jedoch vom Muskel schlecht gespalten, und es war deshalb anzunehmen, daß bei Glykogen reaktionsfähigere Produkte entstehen, ferner, daß in der Hefe Stoffe enthalten sein müssen, die aktivierend bei der Zuckerspaltung wirken. Wenn man Hefeextrakt in Minimalmengen zum Muskelextrakt zusetzt, dann läßt sich Traubenzucker leicht und schnell umwandeln. In 30 Minuten lassen sich 2 mg umsetzen, und der Verbrauch von Phosphat ist äquimolekular, es entsteht genau soviel Milchsäure, als Hexosediphosphorsäure abgespalten wird. Setzt man den Robison- oder Neuberg-Ester zum Muskel-extrakt zu, so bildet sich die Milchsäure viel rascher als bei Zucker ohne Aktivatoren. Phosphat wird dabei nicht abgespalten, ja, es verschwindet sogar aus der Lösung. Man muß also annehmen, daß das Hexosemonophosphat das intermediäre Produkt ist und das Hexosediphosphat das Stabilisierungsprodukt. Das Robison- und Neuberg-Extrakt sind als Isomere aufzufassen. Das Neuberg-Extrakt besteht etwa zu 80% aus Ketose und zu 20% aus Aldose, und das Robison'sche umgekehrt aus 80% Aldose und 20% Ketose. Es gelang Lohmann, die gleichen Tatsachen auch auf anderem Wege nachzuweisen. Es besteht ferner Übereinstimmung mit neueren Feststellungen von Neuberg.

In der anschließenden Aussprache teilt Prof. Neuberg u. a. mit, daß er gemeinsam mit Leibowitz Versuche mit Bakterien an Stelle von Hefe gemacht habe. Der bekannte Bazillus Delbrücki wirkt auf Hexosediphosphorsäure in der Art ein, daß Phosphorsäure frei wird und der Monoester entsteht.