

Gerbmateriale		Proc. Gerbstoff	
		nach Löwenthal	Gewichts-analytisch
Fichtenrinde .	ursprünglich	6,65	9,27
	nach 8 Tagen	4,12	8,30
	„ 14 „	2,35	6,40
Eichenrinde . .	„ 30 „	2,29	6,40
	ursprünglich	3,99	5,98
	nach 8 Tagen	3,68	5,33
Eichenholz . .	„ 14 „	3,28	5,01
	ursprünglich	6,21	6,43
	nach 10 Tagen	5,12	5,76
Cayotarinde . .	ursprünglich	12,72	19,60
	nach 10 Tagen	10,94	16,17
Mimosarinde .	ursprünglich	21,98	26,66
	nach 10 Tagen	20,06	25,46
Knopper	ursprünglich	29,82	30,30
	nach 8 Tagen	21,44	23,80
	„ 18 „	19,14	21,80
Divi-Divi . . .	ursprünglich	40,22	39,40
	nach 8 Tagen	25,24	27,20
Myrobalanen .	ursprünglich	22,19	23,20
	nach 8 Tagen	21,38	16,20
Valonea	ursprünglich	34,60	31,90
	nach 5 Tagen	27,44	26,80
	„ 14 „	20,63	27,00
Galläpfel . . .	ursprünglich	61,79	52,60
	nach 6 Tagen	60,20	50,70
Sumach	ursprünglich	20,61	20,66
	nach 14 Tagen	20,24	16,86

nothwendig ist, lässt sich darauf zurückführen, dass einerseits dasselbe den Sauerstoff der Luft — durch dessen grössere Löslichkeit in Wasser — dem Gerbmateriale reichlicher zuführt, und andererseits durch die theilweise Lösung des Gerbstoffes, derselbe einer oxydativen Einwirkung leichter zugänglich gemacht wird.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes.

Von

Dr. W. Kisch,

Assistent d. agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W.

Die von L. W. Winkler (Ber. deutsch. chem. G. 1888, 2843 u. 1889, 1764) veröffentlichte Methode zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes, welche auf den ersten Blick sehr rasch und leicht ausführbar erscheint, gab Veranlassung, die früher an hiesiger Versuchsstation angestellten Versuche wieder aufzunehmen und diese Methode in Vergleich mit den bisher üblichen Methoden a) nach Bunsen-Tiemann, b) nach Mohr und c) nach Schützenberger-Risler zu prüfen.

Sämmtliche genannten Methoden bis auf die von Winkler sind in den Werken:

„Tiemann und Gärtner: die chemische und mikroskopisch-bacteriologische Untersuchung des Wassers“ S. 277 und J. König: Chemie d. menschl. Nahrungsmittel 1883 S. 674 genau beschrieben; es sei daher hier blos in Kürze das Princip der einzelnen Methoden angegeben.

a) Methode von Bunsen-Tiemann (gasvolumetrisch). Nach dieser Methode wird die Luft einfach aus dem Wasser ausgekocht, über ausgekochter, heisser, verdünnter Kalilauge aufgefangen, sodann wird das Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff entweder über Quecksilber in eine Eudiometerröhre gebracht und der Sauerstoff durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmt, oder man bringt das Gasgemisch in eine Bürette und bestimmt den Sauerstoff durch Absorption mittels pyrogallussaurer Kalium.

b) Methode von Mohr. Hierbei lässt man den Sauerstoff auf Eisenoxydulhydrat einwirken, indem man das zu untersuchende Wasser mit einer titrirten sauren Eisenoxydullösung versetzt, das Eisenoxydul mit Natronlauge ausfällt und bei Luftabschluss entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° unter öfterem Umschütteln 1 bis 2 Stunden stehen lässt. Sodann wird der Eisenniederschlag in Schwefelsäure gelöst und das übrig gebliebene Eisenoxydul mit eingestellter Chamäleonlösung zurücktitrirt.

c) Methode von Schützenberger-Risler. Bei diesem Verfahren lässt man den im Wasser gelösten Sauerstoff auf eine überschüssige Menge von gelöstem indigweissdisulfonsaurem Natrium einwirken, welches dadurch theilweise in indigblaudisulfonsaures Natrium umgewandelt wird. Das gebildete indigblaudisulfonsaure Natrium wird durch eine titrirte Lösung von sog. hydroschwefligsaurem Natrium wieder zu indigweissdisulfonsaurem Natrium reducirt.

d) Methode von Winkler. Hierbei lässt man den im Wasser gelösten Sauerstoff auf Manganoxydulhydrat, welches man erst im Wasser durch Zusatz von Manganchlorür und Kalilauge erzeugt, einwirken. Das auf Kosten des Sauerstoffes erzeugte Manganoxydhydrat wird in Salzsäure gelöst, es bildet sich wieder Manganchlorür und eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Chlor wird frei; dieses wirkt auf schon vorher mit der Kalilauge zugesetztes Jodkalium ein, setzt daraus Jod in Freiheit, welches letztere dann mit einer titrirten Natriumthiosulfatlösung ausstitrirt wird.

Aus zahlreichen nach der Winkler'schen Methode ausgeführten Versuchen erkannte ich, dass diese Methode sehr scharfe und constante Resultate liefert; da es nicht

gut möglich war, gleichzeitig nach allen 4 Methoden die Bestimmungen auszuführen, so wurden die vergleichenden Versuche in der Weise angestellt, dass immer zu gleicher Zeit eine der ersten drei Methoden neben der Winkler'schen geprüft wurde.
Die Resultate waren folgende:

bis 2 Stunden das zu prüfende Wasser gekocht, da stets im Kochkolben unter dem Stöpsel kleine Gasbläschen noch wahrnehmbar waren —, mag vor der Hand dahingestellt sein.
Dass die zu niedrig erhaltenen Resultate nicht an der zu geringen Absorptionsfähig-

Tabelle I. a) Versuche nach Bunsen-Tiemann und Winkler.

Lau- fende Num- mer	Bezeichnung des Wassers	Tempe- ratur des Wassers	Tiemann			Winkler		
			Gewonnenes Gesamtmvol. aus 1 l auf 0° u. 760 mm reducirt	Darin Sauer- stoff	Sauerstoff in Vol.-Proc. d. ausgekoch- ten Gasvol.a. 0° u. 760 mm berechnet	Einzel- bestimmun- gen	Mittel	
1	Leitungswasser direct aus der Leitung	14,2	19,94	3,19	15,99	a. 3,41 b. 3,32	3,36	
2	desgl.	14,2	22,22	4,15	18,69	a. 4,67 b. 4,67	4,67	
3	Leitungswasser mit Luft geschüttelt	14,5	18,73	5,81	31,29	a. 6,82 b. 6,85	6,83	
4	desgl.	14,5	18,99	5,85	30,79	a. 6,76 b. 6,72	6,74	
5	desgl.	15,0	18,96	5,94	31,33	a. 6,88 b. 6,92	6,90	
6	desgl.	16,5	19,43	6,04	31,07	a. 6,89 b. 6,91	6,90	
7	Destillirtes Wasser mit Luft geschüttelt	14,0	19,53	6,16	31,35	a. 7,03 b. 7,04	7,03	
8	desgl.	14,0	20,25	6,28	31,00	a. 7,24 b. 7,20	7,22	
9	desgl.	14,5	20,10	6,25	31,09	a. 7,18 b. 7,13	7,15	
10	desgl.	16,5	19,28	6,00	31,12	a. 6,80 b. 6,78	6,79	
11	desgl.	17,5	18,59	5,64	30,33	a. 6,74 b. 6,74	6,74	
Mittel				5,57			6,39	

Wie aus vorstehender Tabelle I ersichtlich, sind die nach Bunsen-Tiemann erhaltenen Resultate bedeutend niedriger, als die nach Winkler gefundenen. Dazu ist zu bemerken, dass ganz genau nach Tiemann's Vorschrift verfahren wurde. Auch wurde beim Auskochen der von ihm beschriebene Apparat benutzt. Der Sauerstoffgehalt wurde jedoch nicht durch Verpuffen mit Wasserstoff, sondern durch Absorption mittels pyrogallus-sauren Kaliums bestimmt. Nach den von verschiedenen anderen Autoren in dieser Hinsicht vorliegenden Bestimmungen halte ich die hier nach dem gasvolumetrischen Ver-fahren erhaltenen Resultate für unrichtig, die Winkler'schen jedoch für richtig. Dass die Zahlen nach Tiemann zu niedrig sind, dafür sprechen auch schon die zu niederen Procentzahlen des Sauerstoffes für die mit Luft gesättigten Wasserproben, während an-dererseits meine nach Winkler gefundenen Zahlen mit den von Winkler selbst ge-fundenen sowie berechneten übereinstimmen. Worin der Fehler liegt, konnte ich bis jetzt nicht ermitteln. Ob durch zu lange andauerndes Auskochen — es wurde 1½

keit der pyrogallussauren Kaliumlösung und nicht an der Messröhre liegen, dafür sprechen folgende unter denselben Verhältnissen aus-geführte Luftanalysen. Es wurde gefunden:

	Sauerstoff	Stickstoff
I.	20,67 %	79,33 %
II.	20,83 -	79,17 -
III.	20,66 -	79,34 -

Leider ist auch vergessen worden, bei der Probenahme stets die Lufttemperatur, sowie den jeweiligen Barometerstand zu notiren. Luftdruck und Temperatur wurden stets erst beim Ablesen der Gasvolumina be-obachtet, sowie blos die Temperatur des zu untersuchenden Wassers notirt. Hieraus dürfte sich zwar ein Fehler ergeben, der für die Bestimmung des Absorptionscoefficienten wohl in Betracht gezogen werden muss, bei der Vergleichung mit der Winkler'schen Methode aber nicht von Belang ist.

Aus obiger Tabelle geht jedoch hervor, dass in mit Luft nicht oder weniger ge-sättigtem Wasser (wie No. 1 und 2) das Verhältniss zwischen den Sauerstoffprocenten und Stickstoffprocenten ein weiteres wird, also erst bei mit Luft vollständig gesättigtem

Wasser ein constantes ist, und dass die Differenzen zwischen den Resultaten nach Tie-mann und Winkler mit dem grösseren Sauerstoffgehalt steigen.

b) Versuche nach Mohr und Winkler.

c) Versuche nach Schützenberger-Risler und Winkler.

Folgende Tabelle III macht ersichtlich, dass ich mit einigen Ausnahmen auch nach Schützenberger-Risler annähernd die

Tabelle II.

Laufende Nummer	Bezeichnung des Wassers	Temp. des Wassers o	Mohr			Winkler		
			Einzelbestimmungen		Mittel	Einzelbestimmungen		Mittel
1	Leitungswasser direct der Leitung entnommen	15,5	a. 4,05	b. 4,07	4,06	a. 3,99	b. 3,93	3,96
2	desgl.	17,5	a. 2,86	b. 2,84	2,85	a. 2,71	b. 2,70	2,70
3	desgl.	18,0	a. 4,01	b. 4,10	4,05	a. 3,85	b. 3,86	3,85
4	Leitungswasser mit Luft geschüttelt	17,0	a. 6,74	b. 6,78	6,76	a. 6,69	b. 6,67	6,68
5	desgl.	18,0	a. 6,74	b. 6,78	6,76	a. 6,56	b. 6,62	6,59
6	desgl.	20,5	a. 6,52	b. 6,60	6,56	a. 6,32	b. 6,38	6,35
7	Leitungswasser gerieselt	19,5	a. 5,93	b. 6,04	5,98	a. 5,99	b. 6,00	5,99
8	desgl.	20,0	a. 6,18	b. 6,09	6,13	a. 5,88	b. 5,88	5,88
9	Brunnenwasser direct d. Brunnen entnommen	16,0	a. 3,46	b. 3,44	3,45	a. 3,05	b. 3,05	3,05
10	Destillirtes Wasser mit Luft geschüttelt	17,5	a. 6,90	b. 7,10	7,00	a. 6,71	b. 6,67	6,69
11	desgl.	18,0	a. 6,69	b. 6,62	6,65	a. 6,58	b. 6,60	6,59
Mittel					5,48			5,30

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Resultate nach Mohr in den meisten Fällen mit denen nach Winkler gut übereinstimmen. Selten ergeben sich nach Mohr geringere Werthe, oft dagegen grössere. In der ganzen Reihe meiner zahlreichen Versuche¹⁾ finden sich 4 oder 5 Bestimmungen, in welchen nach Mohr ein kleinerer Werth erhalten wurde, als nach Winkler; immerhin war auch hier jedoch die Differenz nie grösser als höchstens 0,2 cc pro Liter.

Vergleicht man in den Fällen, wo die Differenz zwischen den beiden Methoden eine grössere ist, die Parallelbestimmungen nach Mohr, so findet man, dass diese gut übereinstimmen, also die Ursache dieser Differenzen nicht der Unvorsichtigkeit bei der Ausführung zugeschrieben werden kann.

Weiter sei bemerkt, dass ich die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen liess, da ich beobachtet habe, dass bei höherer Temperatur (40° C.) die Resultate viel höher und unsicherer ausfallen.

¹⁾ Zur Demonstration sind in der Tabelle blos einige Versuche aus der ganzen Versuchsreihe mitgetheilt.

gleichen Resultate wie nach Winkler erhalten habe.

Tabelle III.

Laufende Nummer	Bezeichnung des Wassers	Temp. des Wassers	Schützenberger	Winkler
1	Leitungswasser direct aus der Leitung	16,0	5,37	5,04
2	desgl.	16,0	4,42	4,02
3	desgl.	16,5	5,43	5,54
4	Leitungswasser mit Luft geschüttelt	19,5	5,93	6,48
5	desgl.	20,0	5,93	6,35
6	desgl.	20,5	6,24	6,34
7	Brunnenwasser	12,0	4,66	4,15
8	desgl.	15,0	5,00	4,03
9	desgl.	15,5	3,50	3,01
10	Brunnenwasser mit Luft geschüttelt	15,5	7,00	5,90
11	desgl.	19,0	6,49	6,37
12	desgl.	20,0	6,00	6,48
13	Regenwasser	16,5	6,28	6,17
14	desgl.	18,0	5,25	5,14
15	Regenwasser mit Luft geschüttelt	20,5	6,12	6,60
Mittel			5,57	5,44

Aus den sämmtlichen angeführten Versuchen geht hervor, dass die Winkler'sche Methode dieselben Resultate liefert, wie die

Methoden von Mohr und Schützenberger-Risler, dass dagegen die Werthe nach der gasvolumetrischen Methode niedrigere sind. Die nach letzterer erhaltenen Zahlen bleiben sogar unter den von Bunsen berechneten, obwohl von verschiedener Seite darauf aufmerksam gemacht worden ist, dass die Bunsen'schen Absorptionscoefficienten zu niedrig seien. Wie schon oben bemerkt, konnte ich die Ursache dieses augenscheinlich zu niederen Ergebnisses bis jetzt noch nicht finden.

Weiter geht jedoch hervor, dass keine der genannten Methoden so leicht und sicher zu handhaben ist, als gerade die Winkler'sche, zugleich aber auch sehr scharfe und zuverlässige Resultate liefert. Somit kann mit Recht diese Methode in erster Reihe für Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs als praktisch, leicht und sicher zum Ziele führend, empfohlen werden.

Die Schützenberger'sche Methode der Sauerstoffbestimmung.

Von

J. König, Münster i. W.

Die vorstehenden vergleichenden Bestimmungen des in Wasser gelösten Sauerstoffs liefern nach der Schützenberger'schen Methode verhältnissmässig höhere Zahlen, als in unseren früheren Versuchen¹⁾ nach dieser Methode gefunden worden sind; auch stimmen dieselben mit den als richtig anzusehenden, nach den Methoden von Bunsen, Winkler und Mohr gefundenen Resultaten ziemlich annähernd überein.

Dieses war mir auffallend, zumal genau in derselben Weise und mit demselben Apparat gearbeitet wurde wie früher. Nur eines war verschieden, nämlich die Indigolösung; dieselbe war in früheren Jahren aus sog. Indigocarminpaste (bezogen von H. Trommsdorff, Erfurt) und für die vorstehenden Versuche aus Indigotin in Teigform (bezogen von E. Merck, Darmstadt) bereitet worden. Es sollte sich auch bald herausstellen, dass in der verschiedenen Beschaffenheit des Indigocarmins die Ursache der abweichenden Resultate lag.

Da nämlich von der früher verwendeten Indigocarminpaste noch ein Rest vorhanden war, so bereitete ich hieraus in derselben Weise

wie aus dem neuen Präparat vorschriftsmässig Lösungen und prüfte beide vergleichend gegen dieselben Sorten Wasser. Es wurde im Mittel von je 2 bis 3 Bestimmungen gefunden Sauerstoff im Liter Wasser:

	Temperatur des Wassers	Lösung		Nach Winkler cc
		aus neuem Indigocarmin n. Schützenberger cc	aus altem cc	
1. Gewöhl. Brunnenwasser	15,5	3,5	3,1	3,4
2. Desgl. mit Luft geschüttelt	20,0	6,0	5,3	6,4
3. Gewöhl. Leitungswasser . . .	16,5	5,4	4,8	5,5
4. Desgl. mit Luft geschüttelt	20,0	5,9	5,3	6,3

Dabei war bemerkenswerth, dass für die ersten 250 cc des verwendeten Wassers bei Anwendung der Lösung aus dem alten, mehrere Jahre aufbewahrten Indigocarmin stets erheblich weniger der Titerflüssigkeit von hydroschwefligsaurem Natrium verwendet wurde, als für die 2. und 3. 250 cc, welche in denselben Apparat²⁾ zur Controlbestimmung nachgefüllt wurden; bei Anwendung der Indigolösung aus dem neuen Indigocarmin dagegen wurden in den ersten und zweiten 250 cc Wasser dieselben Resultate gefunden, z. B.

Verbrauch an Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium zu je 250 cc Wasser.

	Neue Indigolösung		Alte Indigolösung		
	1. Port. cc	2. Port. cc	1. Port. cc	2. Port. cc	3. Port. cc
1. Gewöhl. Brunnenwasser . . .	2,4	2,5	1,5	2,5	2,5
2. Desgl. mit Luft geschüttelt . . .	4,2	4,1	2,5	3,3	3,8

Hiernach ist einleuchtend, dass die Resultate der Sauerstoffbestimmung nach der Schützenberger'schen Methode von dem Gehalt des verwendeten Indigocarmins an indigblaudisulfonsaurem Natrium bez. an dem hieraus sich bildenden indigweissdisulfonsauren Natrium abhängen. Denn wenn die Menge des letzteren nicht ausreicht, den im Wasser zugesetzten Sauerstoff zu binden, so entweicht solcher mit dem fortwährend durch den Apparat geleiteten Wasserstoff und man findet zu wenig Sauerstoff. Dieser Verlust ist für die 2. und 3. Portion Wasser bei derselben Menge Indigweiss geringer, weil

²⁾ Vergl. den Apparat in Z. f. analyt. Chem. 1880 S. 272 oder des Verf.'s Chem. d. menschl. Nahrungs- und Genussmittel, 2. Aufl. S. 676.

¹⁾ Vergl. Z. f. analyt. Chem. 1880 S. 259.