

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 niedreren 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 Versuchen<sup>1)</sup> 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 |
|--------------------------------------|------------------------|--|--|--------------|
|                                      |                        | aus neuem<br>Indigocarmin<br>n. Schützenberger<br>cc | aus altem<br>Indigocarmin<br>n. Schützenberger<br>cc |              |
| 1. Gewöhnl. Brunnenwasser . . .      | 15,5                   | 3,5  | 3,1  | 3,4          |
| 2. Desgl. mit Luft geschüttelt . . . | 20,0                   | 6,0  | 5,3  | 6,4          |
| 3. Gewöhnl. 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 hydroschwefigsaurem Natrium verwendet wurde, als für die 2. und 3. 250 cc, welche in denselben Apparat<sup>2)</sup> 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 hydroschwefigsaurem 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. Gewöhnl. 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

<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Vergl. Z. f. analyt. Chem. 1880 S. 259.

die grössere zugesetzte Wassermenge einem Entweichen des Sauerstoffs besser vorbeugt. Derartige Unregelmässigkeiten im Verbrauch von hydroschwefligsaurem Natrium für die ersten und späteren zugesetzten 250 cc Wasser in derselben Beschickung des Apparates hatten wir vereinzelt auch schon früher beobachtet. Ich habe diese Differenzen auch schon damals auf die Beschaffenheit des verwendeten Indigocarmins zurückgeführt und habe ausdrücklich betont, dass man stets frisch bereitete Lösungen verwenden solle.

Die vorstehenden Versuche zeigen aber, dass die im Handel vorkommenden Sorten Indigocarminpaste bzw. Indigozin von sehr verschiedenem Gehalt an indigblaudisulfonsaurem Natrium bzw. für die Bestimmungen des im Wasser gelösten Sauerstoffs von sehr verschiedenem Wirkungswert sind.

Hieraus aber erklären sich die nach der Schützenberger'schen Methode erhaltenen verschiedenen Resultate in einfachster Weise.

F. Tiemann und C. Preusse<sup>3)</sup> haben nämlich gefunden, dass die Schützenberger'sche Methode mit der Bunsen'schen (gasvolumetrischen) und der Mohr'schen Methode gleiche bez. annähernd gleiche Resultate ergibt, während im hiesigen Laboratorium, ferner von Mohr und von den Erfindern der Methode Schützenberger und Risler selbst erheblich niedrigere Resultate erhalten wurden. Tiemann erklärt in seiner mit Gärtner herausgegebenen Schrift „Untersuchung des Wassers“ 1889 Anm. S. 309 und 310 die von C. Krauch und mir erhaltenen Resultate aus einer Fehlerhaftigkeit der Untersuchungsweise, indem wir bei Ausführung der gasvolumetrischen Methode und der nach Mohr keine Bedingungen innegehalten haben sollen, welche das Eindringen von Sauerstoff nicht genügend ausgeschlossen hätten. Tiemann übersieht oder erwähnt wenigstens hierbei nicht, dass ich selbst auf diese Fehlerquellen hingewiesen und gesagt habe, dass bei der gasvolumetrischen Bestimmung unter Anwendung des Reichardt'schen Apparates wie auch bei der Mohr'schen Methode wegen des schwierig zu entfernenden bzw. abzuhaltenen Luftsauerstoffs leicht zu viel Sauerstoff im Wasser gefunden wird. Auch nach den vorstehenden Versuchen von W. Kisch, bei welchen ganz genau nach Tiemann's Angaben verfahren wurde, ergibt die Mohr'sche Methode durchweg etwas höhere Werthe als die anderen Methoden.

Tiemann übersieht aber bei seiner kühnen Behauptung ferner, dass sich aus

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. G. 12 S. 1768 und F. Tiemann & Gärtner: Untersuchung des Wassers 1889 S. 303.

diesem Umstände allein die niedrigeren Resultate nach der Schützenberger'schen Methode nicht erklären lassen; denn dieselben bleiben auch mehr oder weniger erheblich unter den von Bunsen berechneten Absorptionscoefficienten des Wassers für Sauerstoff.

Tiemann übersieht endlich, dass der Erfinder der Methode selbst, Schützenberger (die Gährungsscheinungen, Leipzig 1876 S. 127 und 128) wie ich auch in meiner Abhandlung (Z. f. analyt. Chemie 1880 S. 280) deutlich und ausführlich hervorgehoben habe, darauf aufmerksam macht, dass man durch die mittels Kupferlösung eingestellte Titerflüssigkeit des hydroschwefligsauren Natriums nur etwa die **Hälfte** des wirklich in einem Wasser gelösten Sauerstoffs findet. Schützenberger erklärt dieses einerseits aus der verschiedenen Wirkung des hydroschwefligsauren Natriums auf gebundenen und freien Sauerstoff, andererseits aus der gleichzeitigen Bildung von Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. (vergl. meine letzte Abhandlung). Hiernach scheint es mir doch nicht, wie Tiemann meint, für jeden Chemiker selbstverständlich zu sein, dass unsere früheren Resultate auf einer unrichtigen Ausführungsweise der Methoden beruhen.

Wenn F. Tiemann früher nach der Schützenberger'schen Methode übereinstimmende Resultate mit denen nach Bunsen und Mohr gefunden hat, so ist das mehr ein glücklicher Zufall, als eine allgemeine Regel gewesen, indem ihm zufällig ein guter und gehaltreicher Indigocarmen zu Gebote gestanden hat.

Thatsächlich kommen die Indigocarmen-Präparate in sehr verschiedener Qualität in den Handel. Der Indigocarmen wird gewonnen<sup>4)</sup>, indem man die gereinigte Lösung des Indigos in Schwefelsäure durch Kochsalz fällt und abfiltrirt; der teigförmige Rückstand bildet den Indigocarmen des Handels; wird letzterer gut ausgewaschen und getrocknet, so erhält man das „Indigozin“ des Handels (festes indigodisulfonsaures Natrium).

Wie verschieden aber diese Präparate sind, zeigt eine Untersuchung C. H. Wolff's<sup>5)</sup>, welcher findet, dass, wenn das Indigozin v. Bayer's = 100 procentig gesetzt wird, der Gehalt in verschiedenen Sorten Indigozin, welche als „krystallisiert“ und „sublimirt“ aus verschiedenen Fabriken bezogen waren, zwischen 79,08 bis 91,58 Proc. schwankte;

<sup>4)</sup> Vergl. die Schrift von C. Krauch: die Prüfung der Reagentien auf Reinheit, 2. Aufl. 1891 S. 132.

<sup>5)</sup> Z. f. analyt. Chem. 23 S. 29.

verschiedene Sorten Indigo ergaben 9,41 bis 72,42 Proc. Indigotin.

Hier nach können die verschiedenen Resultate, welche bei Anwendung von verschiedenen Indigocarmin-Präparaten des Handels für den Sauerstoffgehalt des Wassers nach Schützenberger erhalten werden, nicht befreunden; denn wenn keine zur Bindung des Sauerstoffs genügende Menge des aus dem Indigo blau gebildeten Indigoweiß vorhanden ist, so muss Sauerstoff entweichen.

Man könnte daran denken, die für ein gleiches Volumen Flüssigkeit vorhandene geringere Menge indigodisulfonsaures Natrium durch Zusatz eines grösseren Volumens Indigolösung zu ersetzen. Aber das ist nicht anängig, weil auf diese Weise schmutzige Färbungen entstehen, welche den Farbenübergang von Blau in Gelb bzw. Weissgelb nicht erkennen lassen.

Bei Anwendung der Schützenberg'schen Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs ist daher in erster Linie erforderlich, die gehaltreichste und reinste Sorte „Indigotin“ zu verwenden und sich über die Beschaffenheit desselben vorher Rechenschaft zu geben.

kalk oder chlorsaurem Kali und Salzsäure, ferner die Methode von Penny mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, sowie die von Ullgreen mit rothem Blutlaugensalz. Die Methode von Chevreul, welche auf Probefärben beruht, thut gute Dienste, kommt aber hier, weil keine analytische, sondern blosse Vergleichsprüfung, nicht in Betracht; dasselbe gilt von einer anderen auf colorimetrischem Vergleich beruhenden Indigowertshärtzung.

Die Reductionsmethoden von Pugh mit Eisenvitriol und Natronlauge, oder die von Fritzsche mit Traubenzucker, Alkalien und Alkohol, welche darauf beruhen, den Indigo in Indigoweiß überzuführen und dieses dann wieder zu Indigoblau zu oxydiren, zu trocknen und zu wägen, dürften auch leicht zu hohe Resultate ergeben, weil der gewöhnliche käufliche Indigo stets von verwandten Körpern begleitet ist, welche einen analogen Reductions- und Oxydationsprocess durchmachen und in Folge dessen stets als Indigoblau mitgefunden werden, wenn dieselben nicht vorher auf irgend eine Weise entfernt werden. Berzelius fand nämlich, dass ausser Indigoblau und Aschenbestandtheilen im unverfälschten Indigo hauptsächlich drei Bestandtheile vorkommen, welche er als Indigleim, Indigbraun und Indigroth unterschied. Von diesen lässt der Indigleim sich mit verdünnten Säuren ausziehen; er ist dem Pflanzenleim ähnlich und verhält sich wie Eiweisskörper, löst sich in Wasser und Alkohol und wird durch Gerbsäure gefällt. Das Indigbraun ist in Alkalien löslich und soll in denjenigen Indigosorten, bei deren Herstellung Kalk verwendet wird, in grösserer Menge vorhanden sein. Berzelius wäscht nun nach seiner Methode den zu untersuchenden Indigo mit Salzsäure oder Essigsäure aus, hernach mit Alkali und darauffolgendem Alkohol und heissem Wasser, er entfernt so Indigleim, Indigbraun und Indigroth und wägt den so hergestellten angeblich reinen Indigo. Nun enthält jedoch das so erzielte Indigoblau fast immer noch mehr oder weniger Kieselsäure, aus dem zur Herstellung des rohen Indigo verwendeten, meist stark mit Gangarth durchsetzten Kalk, oder es ist noch verunreinigt mit anderen erdigen Bestandtheilen, welche in Säuren und Alkalien unlöslich sind und also nach der Berzelius'schen Methode dem Indigo-gehalt zu Gute kommen.

Dieser Umstand veranlasste mich zu versuchen, ob nicht, an der Hand des Berzelius'schen Reinigungsverfahrens vorgehend, in dem so gewonnenen, schon ziemlich reinen Indigo, durch eine Stickstoffbestimmung nach

## Über Indigobestimmung.

Von

Dr. Fritz Voeller.

Die bislang gebräuchlichste Methode der Indigobestimmung ist diejenige nach Fr. Mohr mit Kaliumpermanganat, welche jedoch oftmals zu sehr ungenauen Resultaten führt, besonders bei Untersuchung geringer Indigomarken, in Folge von häufig vorkommenden organischen Beimischungen und der natürlichen Begleiter des reinen Indigoblau, welche Stoffe mehr oder weniger reducirend auf Permanganat wirken und daher stets den Gehalt an reinem Indigoblau zu hoch erscheinen lassen, ganz abgesehen von der oftmals sehr undeutlichen Endreaction. Auf diese Mängel der Methode hin wird häufig absichtlich von Händlern durch Zusatz solcher Permanganat reducirender Stoffe viel gesündigt. Es kommt beispielsweise vor, dass Indigocarmin mit Oxalsäure verfälscht wird. An demselben Fehler, den Gehalt des Indigo an reinem Indigoblau mehr oder weniger zu hoch finden zu lassen, kranken auch die übrigen bekannten Oxydationsmethoden, wie diejenige von Bolley mit Chlorwasser, Chlor-