

Die immer weitergehende Entwicklung veranlaßte mehr und mehr Vergrößerungen in der Organisation, 1896 wurde ein eigener Generalsekretär (P. J a c o b s o n) angestellt, 1897 der Referatenteil von den Berichten abgesondert und mit dem von R. A r e n d t herausgegebenen Zentralblatt verschmolzen, welches damit in den Besitz der Gesellschaft überging. Auch die Herausgabe der Beilstein-Ergänzungsbände wurde übernommen. Große Verdienste hat sich die Gesellschaft ferner um die internationale Bestimmung der Atomgewichte, um die einheitliche Schreibweise der naturwissenschaftlich-technischen Fachausdrücke und durch viele andere Arbeiten erworben. In jüngster Zeit hat sie nun auch die Herausgabe einer vierten Auflage des Beilstein-Handbuches, dieses für jeden wissenschaftlich arbeitenden organischen Chemiker unentbehrlichen Werkes, in Angriff genommen.

Mit drei Ehrenmitgliedern und 103 Mitgliedern wurde die Deutsche chemische Gesellschaft vor vierzig Jahren gegründet, mit 14 Ehrenmitgliedern und über 3500 Mitgliedern kann sie ihr Jubelfest im Hofmannhaus feiern.

Auch der Verein deutscher Chemiker wird am nächsten Montag dem älteren Bruder glückwünschend die Hand reichen. Hat der jüngere in den Jugendjahren manches von dem Erfahreneren lernen können, so schreitet er nun, da er in das Jünglingsalter eingetreten ist, an seiner Seite. Der Weg, den die beiden zu gehen haben, ist nicht der gleiche, aber sie streben in derselben Richtung vorwärts und werden sich gewiß häufig, sich ergänzend, fördern können. Wir sind überzeugt, daß ein rustiges Vorwärtsschreiten der beiden Vereinigungen zum Wohle der chemischen Wissenschaft, der chemischen Industrie und ihrer Vertreter dienen wird. Unsere herzlichsten Wünsche bringen wir dem Brudervereine zu seinem Jubelfeste dar.

Verein deutscher Chemiker, e. V.

C. Duisberg, Vorsitzender.

Beiträge zur Sauerstoffbestimmung im Wasser.

Von Dr. W. CRONHEIM.

Aus dem tierphysiologischen Institut
der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.
(Vorsteher Geh. Rat Prof. Zuntz.)

(Eingeg. d. 12./7. 1907.)

Im Jahrgang 1905 dieser Zeitschrift Seite 1767 veröffentlichte Noll, Assistent am hygienischen Institut Hamburg, eine Arbeit, betitelt: „Modifikationen der Sauerstoffbestimmung im Wasser nach W. Winkler“. Dringende Arbeiten verhinderten mich damals, meine eigenen bereits vorliegenden Versuche über dieses Thema mitzuteilen. Ich will das jetzt nachholen, da in einer neuerdings gleichfalls von Noll erschienenen Arbeit „Manganbestimmung im Trinkwasser“ (diese Z. 20, 490 [1907]) von dem Verf. eine Bemerkung ausgesprochen wird, die in dieser Allgemeinheit mir nicht berechtigt erscheint.

Bekanntlich beruht die Sauerstoffbestimmung im Wasser nach W i n k l e r ¹⁾ ²⁾ darauf, daß man im Wasser selbst einen Niederschlag von Manganoxyd erzeugt, der sofort auf Kosten des im Wasser vorhandenen Sauerstoffs sich zu Manganhydroxyd oxydiert. Löst man diesen Niederschlag in Salzsäure auf, so zerfällt das entstandene Manganichlorid in Manganochlorid und Chlor. Letzteres läßt man auf Jodkalium einwirken und titriert das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Bereits W i n k l e r hatte seinerzeit darauf aufmerksam gemacht, daß bei Gegenwart von salpetriger Säure eine von ihm näher beschriebene Korrektur angebracht werden müßte, da das Chlor natürlich auch die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert, somit der Sauerstoffgehalt zu niedrig gefunden wird. Auch auf die Oxydation der organischen Substanz durch das Chlor weist W i n k l e r bereits hin. Noll hat nun die von Winkler vorgeschriebene Korrektur dadurch verbessert, daß er Jodkalium sofort zusetzt, so daß also nur freies Jod vorhanden sein soll, und schließt aus seinen Versuchen, daß die einige Minuten lange Einwirkung des Jods auf die organische Substanz von untergeordneter Bedeutung ist. In der soeben erwähnten zweiten Publikation spricht er sich direkt dahin aus, daß die Einwirkung des Jods auf organische Substanz nicht in Betracht kommt.

Sieht man ganz davon ab, daß ja gar kein Grund dafür vorliegt, anzunehmen, daß das Chlor nur Jod frei macht und nicht zu gleicher Zeit organische Substanz oxydiert, so möchte ich mich vor allen Dingen gegen die unbeschränkte Gültigkeit der Noll'schen Angabe wenden, daß Jod auf die organische Substanz auch bei kurz dauernder Einwirkung ohne Einfluß sei. Gewiß wird, da die Affinität des Chlors erheblich größer ist als die des Jods, jenes stärker wirken; aber wir haben durchaus keine Ursache dazu, anzunehmen, daß Jod, besonders wie im vorliegenden Falle, im statu nascendi überhaupt ohne Einwirkung sei. Es wird sich immer darum handeln, welches Wasser untersucht wird, resp. welcher Art die darin enthaltene organische Substanz ist. Organische Substanz ist ja überhaupt nur ein Sammelbegriff aller der im Wasser vorhandenen kohlenstoffhaltigen Körper, und wir wissen aus vielfachen Untersuchungen, daß es sich um ein Gemenge verschiedenster Körper handelt, die chemisch wie biologisch verschieden zu bewerten sind. Um zwei Extreme herauszugreifen sei nur an die absolut verschiedenen organischen Substanzen eines Moor- und eines Abwassers erinnert. Demnach wird auch das Verhalten dieser organischen Substanz schwachen Oxydationsmitteln gegenüber ein verschiedenes sein, je nach dem Wasser, das zur Untersuchung gelangt. Auch die feinsten Trübungen, die wir ja bei der Sauerstoffbestimmung durch Filtration nicht beseitigen, werden je nach ihrer Zusammensetzung sich verschieden verhalten. Wenn Noll also im Elbwasser keine Einwirkung des Jods auf die organische Substanz fand, so ist dies ein Beweis, daß es sich um ein recht reines oder um ein Wasser handelt, das recht widerstandsfähige organische Substanzen enthält. Mit der Annahme eines recht reinen stimmt überein,

¹⁾ Berl. Berichte 26, 2843 (1888).

²⁾ Berl. Berichte 22, 1764 (1889).

daß sein Sauerstoffgehalt ziemlich hoch ist und nicht wesentlich unter der durch die Temperatur bedingten Sättigungsgrenze zurückbleibt, wie dies Volk³⁾ für das Hamburger Wasser und ebenso Große-Bohle⁴⁾ für das Rheinwasser nachgewiesen hat. Es handelt sich hier eben um mächtige Ströme mit starkem Gefälle. Ohne weiteres wird man diese Tatsache aber nicht auf jedes Wasser übertragen können.

Gelegentlich der Untersuchung des Spreewassers beschäftigte ich mich natürlich auch mit der Frage, inwieweit etwa die Oxydation der organischen Substanz durch das Jod verursacht wird. Der Untersuchung des einen Punktes, ob das Chlor nur Jod frei macht oder zu gleicher Zeit bereits vorhandene organische Substanz angreift, bin ich noch nicht näher getreten, da es sich hier wohl nur um geringere Einwirkungen handeln kann. Dagegen habe ich mich eingehender mit der Frage beschäftigt, welchen Einfluß das längere Stehenlassen des Wassers nach dem Ansäuern, also nachdem Jod freigeworden ist, hat, d. h. wie weit das Jod die organische Substanz des Wassers angreift. Die Versuche habe ich in der Weise vorgenommen, daß ich in identisch genommenen Wasserproben verschieden lange Zeit nach dem Ansäuern das Jod bestimmte. In der unten-

stehenden Tabelle I sind einige Versuchsreihen enthalten. Zu gleicher Zeit habe ich in den meisten Fällen die organische Substanz des Wassers in der üblichen Weise durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung festgestellt. Das zur Untersuchung gelangende Wasser war meistens hiesiges Leitungswasser, das nach kürzerem oder längerem Stehen und dadurch verursachter Verunreinigung und Sauerstoffverlust oder nach beabsichtigter Verunreinigung zur Verwendung gelangte. Ferner ersieht man aus der Tabelle noch, daß ich die Versuche dahin variiert habe, daß einerseits die angesäuerte Lösung in Jodkaliumlösung übergespült wurde, andererseits Jodkalium in Krystallen zugesetzt wurde, also erst eine Lösung des Jodkaliums stattfinden mußte. Aus den Zahlen ergibt sich mit Klarheit, daß eine Einwirkung des Jods auf die organische Substanz des verwendeten Wassers nicht zu verkennen ist, es findet sich, selbst wenn die Lösung nur eine Minute gestanden hat, eine Differenz gegenüber dem Ergebnis, wenn sofort nach dem Ansäuern untersucht wurde. Es läßt sich sogar ein kleiner Unterschied wahrnehmen, wenn man die angesäuerte Lösung in Jodkaliumlösung einfließen läßt oder Jodkalium in Krystallen zufügt, also die Lösungszeit des Salzes für eine etwaige Wirkung zur Verfügung steht. Aus den Zahlen ersieht man ferner allerdings, daß, wenn man sofort nach dem Ansäuern das freigewordene Jod bestimmt, die Oxydationswirkung desselben noch keine erhebliche ist, daß erst, wenn man etwa eine Minute wartet, im allgemeinen eine Einwirkung stattfindet, die zu erheblicheren Fehlerquellen Veran-

³⁾ Hamburgische Elb-Untersuchung VIII. Mitteilungen aus dem Naturhistorischen Museum 23. Hamburg 1906.

⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, Heft 1, (1906). Mitteilungen d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung 7, 172 (1906).

Tabelle I.

Zeit verstrichen zwischen dem Überspülen der jodhaltigen Flüssigkeit und der Titration		Verbrauch an cc. $\frac{n}{100}$ Thiosulfat für 100 ccm des untersuchten Wassers					28.11.	30.11.	30.11.
		21.11.	25.11.	26.11.	26.11.	27.11.			
Sofort nach dem Überspülen Jodkalium in Krystallen zugesetzt und nach dem Lösen titriert		—	6,04	3,42	9,10	5,43	12,36	8,66	7,98
Sofort nach dem Überspülen KJ-Lösung zugesetzt und titriert		—	6,17	3,51	9,53	—	12,82	8,79	8,16
Mit KJ haltiger Natronlange gefällt	Nach 1 Minute	—	—	3,41	8,75	—	—	—	—
	" 2 Min.	—	—	2,76	8,15	—	—	—	—
	" 3 "	—	5,94	2,72	7,82	—	—	—	—
	" 4 "	—	—	2,81	7,79	—	—	—	—
	" 5 "	2,96	—	—	—	4,66	—	—	—
	" 7,5 "	—	5,26	—	—	—	—	—	—
	" 10 "	—	—	—	—	4,23	—	—	—
	" 10,5 "	—	5,17	—	—	—	—	—	—
	" 75 "	1,78	—	—	—	—	—	—	—
	" 120 "	1,31	—	—	—	—	—	—	—
	" 180 "	0,74	—	—	—	—	—	—	—
Verbrauch an $\frac{n}{100}$ ccm KMnO_4 für 100 ccm H_2O		7,26	14,50	7,74	6,86	—	—	—	—

Tabelle II.

Menge der Reagenzien: $\text{MnCl}_2 + \text{NaOH}$ (JK-haltig) cc	Verbrauch an cc $\frac{n}{100}$ Thiosulfat auf 100 cc des unters. Wassers				8./12.		
	1./12.	12./12.	3./12.	4./12.	Titration ausgeführt		
					sofort	nach einer	nach 2 Minuten
0,5 + 0,5	9,02	11,26 11,49	11,06 11,17	9,37 9,56	4,04	2,72	2,21
1 + 1	—	—	—	9,73 9,73	3,75	2,92	1,64
2 + 2	9,60 9,63	12,63 12,69	11,58 11,53	10,03	1,32*	1,08	—
5 + 5	9,81 9,86	12,71 12,90	11,59 11,68	—	—	—	—
In derselben Probe							
bei Zusatz von 5 ccm HCl verbraucht:		13,11 13,17	13,21	—	—	—	—
bei Zusatz von 15 ccm HCl verbraucht:		13,09 13,20	12,99	—	—	—	—

*) Nach längerem Stehen.

lassung geben könnte. Diese Feststellung erscheint aus dem Grunde doppelt wichtig, da wir in der Sauerstoffbestimmung nach Winkler bis jetzt das bequemste Verfahren besitzen, das besonders bei Massenuntersuchungen noch nicht ersetzt werden kann. Die üblichen gasometrischen Untersuchungen kommen hierfür ja gar nicht in Betracht, und auch die Bestimmung mit dem Tenaxapparat⁵⁾ ist für größere Mengen von Proben zu umständlich, ganz abgesehen davon, daß das Arbeiten mit diesem Apparat kein sehr sauberes ist. Aus diesem Grunde

Tabelle III.

	Sauerstoffbestimmung mit dem Tenaxapparat		Berechnet für vollständige Sättigung nach Winkler	
	Winkler	Winkler	Bunsen	Winkler
13./7.	0,54 0,53	0,71	—	—
15./7.	0,50	0,63	0,52	0,60
20./7.	6,48	0,59	—	—
10./11.	0,49	0,71	0,62	0,70
11./11.	0,52	0,70	0,63	0,72
17./11.	0,46	0,51	—	—
19./11.	0,54	0,71	0,63	0,71
	0,50	0,63	0,63	0,71

wie wegen der Eleganz der Winklerschen Methode würde es auch bedauerlich sein, wenn diese infolge nötig werdender Korrekturen nicht mehr so allseitig verwendet werden könnte, oder diese Korrekturen sich bei jeder einzelnen Untersuchung als notwendig erweisen würden.

Bereits Winkler hatte darauf hingewiesen, daß die von ihm angegebene Menge der Reagenzien bei Gegenwart von Carbonat erhöht werden müßte, da Mangancarbonat sich natürlich nicht umsetze. Diese Bemerkung scheint nicht allseitig beachtet zu sein, da sowohl König⁶⁾ wie Weigelt⁷⁾ nichts

⁵⁾ Allg. Fischereiztg. München 1898, 290; Plöner Berichte 10, 183 (1903).

⁶⁾ 1. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl. 1906. 2. Weigelt, Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. 3. Farnsteiner, Buttenberg und Korn Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser 1902.

⁷⁾ Nach einer mir von Herrn Prof. Winkler

davon erwähnen, während allerdings Farnsteiner, Buttenberg und Korn⁸⁾ in ihrem Leitfaden mit ausführlicher Begründung darauf hinweisen. Welchen Einfluß die Carbonate haben können, ersieht man aus der zweiten Tabelle, wo Versuche angeführt sind, bei denen bei korrespondierenden Bestimmungen verschiedene Mengen der Reagenzien verwendet wurden. Ferner findet sich noch ein Versuch, bei dem zugleich mit der Menge der Reagenzien auch die Dauer der Einwirkung variiert wurde, sowie ein weiterer, bei dem noch eine weitere Menge von Salzsäure verwendet wurde, da der Niederschlag sich bei der von Winkler vorgeschriebenen Menge von 5% oft nicht vollständig löst⁹⁾. Vor allem geht aber aus dieser Tabelle hervor, daß die vorgeschlagene Verwendung von $\frac{1}{2}$ ccm nicht genügt, daß es angebracht ist, wenn man das Wasser nicht genau kennt, wenigstens 2 + 2 ccm zu verwenden. Benutzt man noch mehr, wie beispielsweise 5 ccm, so bleiben die Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen. Es dürfte sich demnach empfehlen, ebenso wie man nach dem Ansäuern ohne Verzug die Lösung überspült und titriert, zur Bindung des Sauerstoffs stets je 2 ccm der Reagenzien zu verwenden. Die Menge der zum Ansäuern benutzten Salzsäure macht, wie sich aus dem angeführten Beispiel ergibt, keinen Unterschied. Bei Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregeln scheint aber die Winklersche Sauerstoffbestimmungsmethode ihre Allgemeingültigkeit zu behalten, was aus dem früher erwähnten Grunde ja nur mit Freuden zu begrüßen wäre. Selbstverständlich beziehen sich diese Werte alle nur auf normales Wasser. Der einzige von mir angestellte Versuch einer künstlichen Verunreinigung war in der Art angestellt, daß etwas Melasse zugesetzt war, und erstreckte sich allerdings nur auf den Einfluß der verschiedenen Mengen der Reagenzien.

gütigst übersendeten Mitteilung, ist zur vollständigen Lösung nur Zusatz von mehr JK nötig, das sich aber aus anderen Gründen nicht empfiehlt.

⁸⁾ Vgl. auch Cronheim, Die Bedeutung der pflanzlichen Schweborganismen für den Sauerstoffgehalt des Wassers. Plöner Forschungsbericht 11, 282 (1904).

Handelt es sich um stark verunreinigte Wässer, also solche mit einem Gehalt an salpetriger Säure oder mit viel Fäulnissubstanzen, so wird man doch in jedem Fall die von Winkler angegebene Korrekturbestimmung vornehmen müssen, mit der von Noll vorgeschlagenen Modifikation. Die absoluten Sauerstoffmengen werden allerdings an sich immer ziemlich niedrig sein.

Im Anschluß daran seien noch einige Proben aufgeführt, in denen ich bei der Sauerstoffbestimmung den Tenaxapparat mit der Winklerschen Methode verglichen habe. Aus der kleinen Tabelle III ergibt sich alles nähere, im letzten Stab derselben finden sich die aus der Temperatur für den jeweiligen Sättigungsgrad berechneten theoretischen Zahlen. Es ergibt sich daraus einmal schon die von Winkler und anderen betonte Differenz der von Bunsen angegebenen mit den später von anderen Autoren gefundenen Zahlen; ferner findet sich durchschnittlich nach Winkler mehr Sauerstoff, als mit dem Tenaxapparat gefunden wird. Während die nach Winkler gefundenen Zahlen mit den berechneten durchschnittlich gut übereinstimmen, bleiben die Tenaxzahlen mehr oder minder dahinter zurück, ohne daß sich sagen läßt, worauf diese niedrigen Werte zurückzuführen sind. Vielleicht sind sie dadurch bedingt, daß das Paraffinöl sich in seiner Absorptionsfähigkeit Gasen gegenüber verschieden verhält. Man wird also jedenfalls darauf achten, ev. durch Schütteln des Paraffinöls mit Luft, oder noch besser durch blinde Versuche, das Öl möglichst mit Luft zu sättigen. Andererseits ist es bei der Bestimmung wichtig, für eine gute Kühlung des Paraffinöls zu sorgen, da sonst, wenn das Paraffinöl heißer geworden ist, eine langsame, aber ständige Gasentwicklung hauptsächlich von N stattfindet. Ob etwa in dem Paraffinöl Körper enthalten sind, die den Sauerstoff chemisch binden, möchte ich ohne weiteres nicht entscheiden; dahingehende Versuche, wobei ich die Jodzahl des Paraffinöls feststellte, ergaben ein geringes Jodbindungsvermögen.

Für praktische Zwecke geht aus den vorliegenden Versuchen hervor, daß wir in der Winklerschen Methode ein Verfahren besitzen, das mit großer Schnelligkeit und hinreichend genau uns die Bestimmung des Sauerstoffs ermöglicht. Wird weitergehende Genauigkeit erfordert, so wird es gut sein, die wie gewöhnlich dem Wasser durch vollständiges Entgasen entzogenen Gase auf dem üblichen eudiometrischen Wege zu messen. Die Ursache, die die Differenz bei der Sauerstoffbestimmung mit dem Tenaxapparat und nach Winkler verursacht, ist noch festzustellen. Ebenso wie weit der Tenaxapparat für den Stickstoff stets richtige Werte liefert; a priori erscheinen die Verhältnisse in Anbetracht der chemischen Eigenschaften des Stickstoffes günstiger zu liegen als bei dem Sauerstoff.

Nachschrift bei der Korrektur.

Nach Absendung des Manuskriptes erhielt ich Kenntnis von der Arbeit von Korschun „Über die Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser usw.“, Archiv für Hygiene 61, 4 (1907). Auch er findet bei der Bestimmung mit dem Tenaxapparat weniger Sauerstoff als mit dem Winkler-

schen Verfahren. Den Grund sieht er darin, daß in der heißen alkalischen Lösung ein Teil des Sauerstoffs zur Oxydation der im Wasser vorhandenen Substanz verwendet wird. Diese Annahme erscheint durchaus plausibel, daneben möchte ich aber eine von mir gemachte Beobachtung mitteilen. Als ich im letzten Sommer eine Flasche öffnete, in der eine größere Menge von Paraffinum liquidum mehrere Monate dem Licht ausgesetzt war, beobachtete ich starken Schwefelwasserstoffgeruch. Daß in diesem Destillationsprodukt sich Schwefelverbindungen finden, ist bekannt; es stimmt auch durchaus mit sonstigen Beobachtungen überein, daß sich darunter leicht oxydierbare Körper befinden. Ich gedenke sowohl die Annahme von Korschun wie auch meine Beobachtung experimentell nachzuprüfen.

Lumières Autochromplatten*).

(Eingeg. d. 11./10. 1907.)

Da die Tagesblätter über die Autochromplatten ausführlich berichtet haben, wollen wir uns hier auf eine kurze Wiedergabe des Prinzips beschränken. Es handelt sich um eine Platte, die bei einer Aufnahme in der Kamera direkt ein komplementärfarbiges Negativ oder ein naturähnliches Diapositiv liefert. Die Platten sind nach Jolys Prinzip präpariert, die Filterchen bestehen aber nicht aus farbigen Linien, sondern aus sehr kleinen, blau, rot und grün gefärbten Kartoffelstärkekörnern. Nach den Messungen verschiedener Autoren kommen 50—60 Millionen dieser Filterchen auf eine Platte 9 × 12 cm. Die außerordentliche Feinheit der Körner wird leider dadurch z. T. wieder illusorisch gemacht, daß immer eine größere Anzahl (4—10) von Körnern einer Farbe nebeneinander liegen. Die grünen Körner sind zahlreicher als die blauen und roten. Trotzdem ist das Aussehen der Platte graubraun.

Die Emulsion, mit der die Filterschicht überzogen ist, erwies sich als eine an Bindemittel arme, an Silber reiche, sehr feinkörnige Bromsilbergelatineemulsion. Der Streit über die Natur des Bindemittels scheint noch nicht beendet zu sein. Nach Gaedickes, Königs und H. Schmidts Versuchen liegt eine gehärtete Gelatineemulsion vor; die Schicht quillt deutlich, ist in heißem Wasser (wenn auch schwer) löslich, in Aceton, Methylalkohol, Amylacetat, Alkoholäther unlöslich; eine Collodiumemulsion liegt also sicher nicht vor. E. Stenger fand das Maximum der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers der Emulsion nahezu mit dem Maximum des Bromsilbercollodiums zusammenfallend, wagt es aber doch nicht, daraus zu schließen, daß eine Collodiumemulsion vorliegt. Die Angabe, daß manche Platten eine Gelatine, andere eine Collodiumemulsion tragen, klingt sehr unwahrscheinlich. Das Bromsilber der Schicht ist für Grün gelb und Orange sensibilisiert. Bei der Aufnahme, bei

*) Vgl. E. Stenger, Atel. d. Phot. 108 (1907); K. Gundlach ibid. 114; E. König, Phot. Mitt. 289 (1907).