



Auf diese Weise wäre also die Bildung der wichtigeren Körperklassen erklärlich, die als Produkte der trockenen Destillation des Holzes auftreten, und sie könnte dann von einem viel einheitlicheren Gesichtspunkte aus betrachtet werden. [A. 226.]

[A. 226.]

## Über die Löslichkeit des Luftsauerstoffes in Wasser.

Von Tor Carlson.

(Eingeg. 21.10. 1918.)

Die Menge des gelösten Sauerstoffes in einem fließenden Gewässer bildet stets in vieler Beziehung einen empfindlichen Indicator für die Beschaffenheit des Wassers. Solange das Wasser seine natürliche Sauerstoffsättigung aufweist, vermag es durch die biologischen Vorgänge, welche sich infolge Zuleitung fäulnisfähiger Stoffe gewaltig entwickeln, sehr beträchtliche Mengen solcher Materien zu zersetzen, zu mineralisieren und zu vergasen. Sinkt der Sauerstoffgehalt erheblich, so treten leicht für Fisch- und Pflanzenleben verderbliche Reduktionsprozesse ein, welche zu großen hygienischen Mißverhältnissen führen können. Für die Beurteilung der biochemischen Selbstreinigungsfähigkeit des Wassers ist es demnach von Bedeutung, genaue Kenntnis von dem Sauerstoffdefizit zu besitzen, d. h. den Unterschied zwischen dem in dem betreffenden Wasser befindlichen gelösten Sauerstoff und der Menge Sauerstoff, die bei entsprechendem Druck und entsprechender Temperatur bei vollständiger Sättigung darin vorhanden gewesen sein würde, zu kennen.

Der Sättigungsgrad für Luftsauerstoff in Wasser ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen, deren Resultate mehr oder weniger voneinander abweichen. Die zuerst publizierte Arbeit hierüber stammt von Bunsen. Bunsen und seine Schüler bestimmten auf gasvolumetrischem Wege den Absorptionskoeffizienten für Sauerstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, welche Werte lange als richtig angesehen wurden. Erst König und Krauch<sup>1)</sup> machten geltend, daß die erwähnten Bestimmungen sicherlich nicht ganz fehlerfrei seien. Einen überzeugenden Beweis hierfür brachte Winkler<sup>2)</sup>, nachdem er durch sehr genau ausgeführte gasvolumetrische Bestimmungen die Zuverlässigkeit der von ihm ausgearbeiteten chemischen Analysenmethode nachgewiesen hatte. So fand Winkler für die Absorption des Sauerstoffes in Wasser bei 0° ca. 18,5% und bei 20° ca. 10% größere Koeffizienten. Daß Bunsen durchweg zu niedrige Werte erhalten hatte, rührte, wie Winkler nachwies, von Unvollkommenheiten in der Konstruktion der von Bunsen angewendeten Analysenanordnung her.

Auf chemischem Wege bestimmte Winkler den Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten Wassers zwischen den Temperaturen  $0^\circ$  und  $30^\circ$  und berechnete daraus mit Hilfe des Henry-Daltonischen Gesetzes den Absorptionskoeffizienten. In einer anderen Arbeit hat Winkler<sup>3)</sup> mittels Absorptiometer Bestimmungen zwischen  $30$  und  $80^\circ$  ausgeführt. Im Anschluß hieran muß erwähnt werden, daß Chlopin<sup>4)</sup> etwa 8 Jahre später die chemische Methode Winklers eingehend studiert und mit derselben in unter-

suchten Wasserproben Werte für den Sauerstoffgehalt gewonnen hat, die durchschnittlich nur 0,1% von den auf gasometrischem Wege bestimmten abwichen.

Anscheinend ohne Winklers Mitwissen hatte Dittmann<sup>5)</sup> früher die Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser zwischen 0 und 45° untersucht, mittels Auspumpung von mit atmosphärischer Luft durchsaugten Wasserproben. Dittmanns Werte stimmen sehr nahe mit denjenigen Winklers überein.

Hüfner<sup>6)</sup> hat Werte für die Löslichkeit des Sauerstoffes zwischen 20–40° mitgeteilt, welche erheblich niedriger sind als die von den letztgenannten beiden Forschern gefundenen. Die fehlende Übereinstimmung dürfte darin ihren Grund haben, daß Hüfner's Ziffern sicher aus den von diesem bestimmten Werten für die Absorption des Stickstoffes in Wasser durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor berechnet sind. Bunsen hatte nämlich angegeben, daß bei derselben Temperatur eine bestimmte Relation zwischen den Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes und des Stickstoffes bestehe. Nach Bunsen sollte dieses Verhältnis 2,0225 betragen. Durch Division der Absorptionswerte Hüfner's für Stickstoff und Sauerstoff kommt stets diese Zahl heraus. Indessen erklären sowohl Dittmar als Winkler, daß sie die diesbezüglichen Angaben Bunsens nicht bestätigt gefunden haben, sondern daß das genannte Verhältnis vielmehr je nach der Temperatur variabel sei.

P e t t e r s o n und S o n d é n<sup>7</sup>) haben durch Auskochen die Löslichkeit des Sauerstoffes bei 4 Temperaturen zwischen 6 und 14° bestimmt und dabei Werte erhalten, welche etwas unter die von W i n k l e r und D i t t m a r gefundenen fallen, aber doch den letzteren näher liegen als denjenigen B u n s e n s.

Mit Hilfe einer von Schützenberger<sup>8)</sup> ausgearbeiteten Titriermethode haben Roscoe und Lunt<sup>9)</sup> zwischen 5 und 26° Bestimmungen des Sättigungsgrades ausgeführt. Ihre Werte sind jedoch 0,20–0,30 ccm niedriger als diejenigen Winklers, was aller Wahrscheinlichkeit nach von der Unsicherheit der angewendeten Analysenmethode beeinflußt.

Timofejew<sup>10</sup>) hat bei 2 Temperaturen auf absorptiometrischem Wege Daten erhalten, welche mit denjenigen Winklers nahe übereinstimmen.

Bei Anwendung von Winklers Titriermethode hat Jako b s e n<sup>11)</sup> Werte gefunden, welche durchweg 0,10 bis 0,20 ccm kleiner sind als diejenigen Winklers. Das Verfahren, welches Jako b s e n angewendet hat, um das Wasser mit Luftsauerstoff zu sättigen, ist indessen keineswegs einwandfrei. Er ließ eine zum Teil mit Wasser gefüllte Flasche mit der Achse horizontal rotieren, bis die Analysen konstanten Sauerstoffgehalt zeigten. Soll diese Methode angewendet werden, so ist es natürlich nötig, eine sehr effektive Zirkulation zwischen der Luft in der Flasche und der äußeren Luft zuwege zu bringen, weil sonst der Partialdruck des Sauerstoffes in der Flasche verändert wird. Dies hat Jako b s e n übersehen, und darin dürfte der Grund liegen, weshalb zu niedrige Werte für den Sättigungsgrad erzielt wurden.

Bohr und Bock<sup>12)</sup> haben sowohl absorptiometrisch als auch durch Auskochen die Löslichkeit bestimmt und mit Hilfe von graphischer Interpolation den Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes in Wasser für jeden Grad zwischen 0 und 100° berechnet. Ihre Werte liegen freilich durchweg etwas höher als diejenigen Winklers und Dittmars, aber die Abweichungen sind doch kaum größer, als es die Anwendung verschiedener Methoden und Apparate bedingen muß; dieses letztere wird auch dadurch bestätigt, daß die Wertserien nahezu parallel laufen.

<sup>5)</sup> Challenger Expedition; Physics and Chemistry 1, 172 (1884).

<sup>6)</sup> Wied. Ann. 1, 632 (18

<sup>7)</sup> Ber. 22, 1443 (1889).

<sup>8)</sup> Ann. Chim. [4] **70**, 351.

9) J. Chem. Soc. 55, I, 552 (1889).

10) *Z. physik. Chem.* **6**, 148 (1890).  
11) *Medd. fra Komm. f. Havundersög. Ser. Hydrogr.* **1**, Nr. 8 (1905).

<sup>12</sup>) Wied. Ann. 44 381 (1891).

Die zuletzt veröffentlichten Untersuchungen sind mit vieler Sorgfalt von Fox<sup>13)</sup> für Rechnung der Internationalen Hydrographischen Kommission ausgeführt. Fox's Werte, bestimmt mittels Absorptiometers innerhalb des Temperaturintervales -2 bis 50°, liegen zwischen denjenigen Winklers und denjenigen Bohrs und Bocks.

In nachstehender Tabelle I sind die wahrscheinlichsten und am nächsten miteinander übereinstimmenden Werte für die Löslichkeit des Luftsauerstoffes in Wasser bei 760 mm zusammengestellt. Dieselben sind mittels drei verschiedener Methoden von fünf verschiedenen Experimentatoren gewonnen, von welchen zwei die Gasphase, die übrigen die flüssige Phase gemessen haben. Die betreffenden Ziffern sind von den resp. Vff. mit Hilfe verschiedener Methoden abgerundete Zahlen; sie sind demnach als eine Art Mittelwerte mehrerer verschiedener in der Nähe der nachstehend angegebenen Temperaturen ausgeführter Messungen anzusehen.

Die Bestimmungen des Vf. sind nach dem von Winkler mitgeteilten Verfahren ausgeführt, welche von mir durch einige die Genauigkeit verschärfende Modifikationen abgeändert worden sind<sup>14)</sup>.

Tabelle I.

Temp.	Winkler	Dittmar	Bohr u. Bock	Fox	Carlson
0	10,25	10,25	10,32	10,29	10,26
5	8,98	8,99	9,14	9,03	9,02
10	7,97	8,00	8,11	8,03	8,01
15	7,16	7,20	7,28	7,22	7,21
20	6,50	6,53	6,59	6,57	6,56
25	5,96	5,97	6,04	6,04	6,01

Um aus diesen Ziffern die dazwischenliegenden Werte der Löslichkeit zu berechnen, ist die nachstehende Interpolationsformel angewendet, welche vor den gewöhnlichen den Vorzug besitzt, in wesentlichem Grade eine theoretische Basis zu haben.

Die aus den Prinzipien der Thermodynamik abgeleitete Formel<sup>15)</sup> für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur ist:

$$\frac{d \log l}{dT} = - \frac{U}{R T^2} \dots \dots \dots (1),$$

wo  $l$  = Löslichkeit,

$T$  = absolute Temperatur (-273°),

$R$  = Gaskonstante (1,985),

$U$  = die calorimetrisch meßbare Lösungswärme in g/cal.

Indessen variiert  $U$  etwas mit der Temperatur, weshalb die Formel nicht ohne weiteres integrierbar ist. Hier können wir setzen:

$$U = a + b T \dots \dots \dots (2),$$

denn teils ist die Variation von  $U$  mit  $T$  nicht erheblich, teils ist das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Formel angewendet werden soll, relativ klein. Es kommt noch hinzu, daß die Genauigkeit der Messungen nur die Berechnung der ersten Ableitung von  $U$  zuläßt, weshalb eine Formel mit zwei Konstanten auch ausreichend ist.

Aus (1) und (2) erhält man nach Integrierung:

$$\log l_{T_2} - \log l_{T_1} = - \frac{a (T_2 - T_1)}{4,571 \cdot T_2 \cdot T_1} - \frac{b}{1,985} (\log T_2 - \log T_1).$$

Es zeigt sich demnach, daß der Wert von  $U$ , der sich den Ziffern in Tabelle I am besten anschließt, der ist:

$$a + b T = 15,812 - 43,3 T.$$

Mit Hilfe dieser Formel und der Zahl 6,00 bei 25° sind die in der dritten Spalte der Tabelle II aufgeführten Ziffern berechnet. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit den arithmetischen Durchschnittswerten sehr gut.

<sup>13)</sup> Publications de Circonference Nr. 41 (1907).

<sup>14)</sup> Carlson, Tor, Inaug.-Dissert. Stockholm 1912.

<sup>15)</sup> Eine ähnliche Interpolationsformel ist zuerst von Kirchhoff (Pogg. Ann. 104, 612 [1858]) und Rankine (Phil. Mag. [4] 31, 200 [1866]) benutzt worden, um die Variation von Dampfdichten mit der Temperatur auszudrücken.

Tabelle II.

Temp.	Mittel	Formel	Diff.
0	10,27	10,26	-0,01
5	9,03	9,02	-0,01
10	8,02	8,02	—
15	7,21	7,21	—
20	6,55	6,55	—
25	6,00	6,00	—

Tabelle III gibt die Löslichkeit des Luftsauerstoffes in Wasser für jeden Grad zwischen 0 und 25° an, teils bei 760 mm, teils bei (760 -  $f$ ) mm, wobei  $f$  dem Druck des Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur entspricht. Letztere Werte sind besonders von Bedeutung bei technischen Wasseruntersuchungen.

Die Größe des relativen Fehlers dürfte höchstens 0,01 ccm betragen.

Tabelle III.

Temp.	1760	Diff.	1(760-f)
0	10,26	10,20	
1	9,99	9,93	
2	9,73	9,66	
3	9,48	9,41	
4	9,25	9,17	
5	9,02	8,94	
6	8,80	8,72	
7	8,59	8,51	
8	8,39	8,30	
9	8,20	8,11	
10	8,02	7,92	
11	7,84	7,74	
12	7,67	7,56	
13	7,51	7,40	
14	7,36	7,24	
15	7,21	7,09	
16	7,07	6,94	
17	6,93	6,80	
18	6,80	6,66	
19	6,67	6,53	
20	6,55	6,40	
21	6,43	6,28	
22	6,32	6,16	
23	6,21	6,04	
24	6,10	5,92	
25	6,00	5,81	

[A. 231.]

## Die Bedeutung des physiologisch gebildeten Chemikers für die moderne Entwicklung des deutschen Braugewerbes.

Von Dr. P. BAUER, Breslau<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 22/8. 1913.)

Bis vor ca. 30 Jahren herrschte im Braugewerbe noch allgemein die Empirie; die Kunst des Brauers beruhte auf Erfahrungen bzw. Arbeitsmethoden, die während einer langen Praxis in den verschiedensten Betrieben erworben wurden.

Die Beschäftigung mit den interessanten Naturvorgängen weckte nun zu allen Zeiten denkende Männer, die sich ein gründliches Wissen aneigneten und aus Liebe zum Berufe auch der Allgemeinheit zu nützen bestrebt waren, indem sie entweder als hervorragende Lehrmeister einen tüchtigen Nachwuchs heranzogen oder sich bemühten, alle Maßnahmen zur fortschrittlichen Entwicklung des Braugewerbes zu unterstützen. Diese tatkräftigen, sozial denkenden Männer haben wesentlich dazu beigetragen, daß die moderne Bierbereitung eine vielseitige Wissenschaft geworden ist, welche die Empirie vertieft und der Industrie

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Breslau in der Fachgruppe für Gärungsschemie am 17./9. 1913. (Vgl. auch Angew. Chem. 26, I, 518—519.)