

der durch die radioaktiven Strahlungen ausgelösten chemischen Reaktionen. Anfangs, ehe man über die wahre Natur der Primärreaktion volle Klarheit hatte, glaubte man den radioaktiven Strahlungen große katalytische Wirkungen zuschreiben zu können, denn man fand, daß die Zahl der pro α -Teilchen umgesetzten Molekeln ganz außerordentlich groß war. Erst die Erkenntnis, daß die Primärreaktion der α -Teilchen in der Ionisierung bestand, führte diese Zahl auf ein vernünftiges Maß zurück, denn von den wenigen, oben erwähnten Ausnahmen abgesehen, beträgt die pro Ionenpaar umgesetzte Menge nur zwei bis vier Molekeln. Eine Art von katalytischem Einfluß, wenn auch nicht ganz in dem üblichen Sinne, ist indessen beim Zusatz inerte Gase zu den durch α -Strahlen ausgelösten homogenen Gasreaktionen zu beobachten. Die die Ausbeute erhöhende Wirkung dieser Zusätze konnte jedoch wesentlich mit einer aus dem inerten Gase stammenden vermehrten Zahl von Ionen erklärt werden. Sie hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der sensibilisierenden Wirkung z. B. von Quecksilberdampf bei photochemischen Reaktionen (Aufspaltung der Wasserstoffmolekel in Atome durch Stöße zweiter Art³²⁾).

Anscheinend noch gänzlich unerforscht ist der Einfluß radioaktiver Strahlen auf dem Gebiete der heterogenen Katalyse. Dieser Satz soll so verstanden werden, daß etwa durch Adsorption oder auch durch Einlagerung radioaktiver Substanzen an oder in inaktive Katalysatoren be-

sondere Effekte, vor allem qualitativer Natur, durch Beeinflussung der Reaktion an der Phasengrenze erzielt werden. Man würde in einem solchen Falle von einer Katalysierung des Katalysators sprechen können. Hierbei ist vor allem an neue Möglichkeiten zur Erforschung des tieferen Mechanismus der biologischen und physiologischen Strahlungswirkungen gedacht, über den wir trotz mancher rein empirisch erzielter Erfolge noch nicht die geringste Klarheit besitzen.

Abschließend ist zu sagen, daß von der näheren Beschäftigung mit den durch die radioaktiven Strahlungen ausgelösten Reaktionen wohl kaum größere technische Wirkungen ausgehen werden; denn nachdem man einmal in der Ionisierung das tiefere Wesen des Primäreffektes erkannt hatte, lag es nahe, diese Wirkung mit billigeren und vor allem im großen Maßstabe wirksameren Mitteln zu erzielen. Es sei in diesem Zusammenhang z. B. an die Polymerisierung von Kohlenwasserstoffen durch stille elektrische Entladungen gedacht. Zur Erforschung rein chemischer und physikochemischer Fragen jedoch, von denen oben bereits einige angedeutet wurden, werden diese durch radioaktive Substanzen ausgelösten Reaktionen eine ähnliche Bedeutung behalten oder noch erlangen, wie die radioaktiven Indikatoren³³⁾ sie heute schon auf so vielerlei Gebieten besitzen.

[A. 43.]

³³⁾ Vgl. hierzu O. Erbacher u. K. Philipp, „Die Identifizierung der durch Neutronen erzeugten künstlichen Radioelemente und ihre Verwendung in der Chemie als Indikatoren“. Demnächst in dieser Ztschr. erscheinend.

³²⁾ J. Franck u. Carlo, Z. Physik 11, 101 [1922].

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Motoreignung (Oktanzahl) leichter Kraftstoffe.

Von Dr. RICHARD HEINZE und Dr. MAXIMILIAN MARDER.

(Eingeg. 20. Mai 1935.)

Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

Die motorische Eignung eines Kraftstoffes steht in engster Beziehung zu seiner chemischen Zusammensetzung. Trotzdem gelingt es nicht, einen Kraftstoff hinsichtlich seiner motorischen Eigenschaften auf chemischem Wege zu beurteilen. Die Ursache liegt darin, daß die Kohlenwasserstoffanalyse in der bisher durchgeführten Weise nur unzureichende Aussagen über die Zusammensetzung eines Benzins zu machen imstande ist. Die Kenntnis des Gehaltes an den 4 Hauptkohlenwasserstoffklassen Paraffine, Ungesättigte, Naphthene und Aromaten genügt bei weitem nicht, eine Bewertungsskala der Kraftstoffe aufzustellen. Bei der Beurteilung eines Benzins müssen u. a. berücksichtigt werden: die mittlere Zahl von Doppelbindungen je Molekül der Ungesättigten, die Anteile der Benzol- und Naphthalin-Abkömmlinge am Aromatengehalt, die mittlere Zahl der Kohlenstoffatome im Ring der Naphthene und die durchschnittliche Zahl der Seitenketten je Molekül der Kohlenwasserstoffe aller Klassen.

In Ermangelung chemischer Laboratoriums-Prüfverfahren zur Beurteilung der Kraftstoffe ging die Technik dazu über, in eigens dafür ausgebildeten Prüfmotoren unter festgelegten Bedingungen die Motoreignung der Treibstoffe praktisch zu bestimmen. Die Klopfestigkeit der Kraftstoffe wird heute mit der von Standardstoffen — Gemischen von n-Heptan und Isooktan — verglichen. Als Maßstab für die Bewertung der Benzine gilt die Oktanzahl; sie gibt den Gehalt an Isooktan der Heptan-Isooktan-Mischung an, die dieselbe Klopfestigkeit wie der zu untersuchende Kraftstoff besitzt.

Bestrebungen, physikalische oder chemische Konstanten wie den Anilinpunkt¹⁾ und die Siedekennziffer²⁾ z. B. in der

mit der motorischen Prüfung übereinstimmend gefundenen³⁾ Gütezahl⁴⁾ zur Bewertung der Benzine heranzuziehen, konnten sich bisher nicht durchsetzen. Die Anwendbarkeit des Jentschschens Zündwertprüfers zur Ermittlung der Klopfneigung ist zunächst auf bestimmte Treibstoffe beschränkt⁵⁾.

Erst neuerdings wurde in einer umfassenden Arbeit unseres Institutes⁶⁾ ein Weg gewiesen, Einzelheiten in der Konstitution der Kohlenwasserstoffe zu erfassen, so daß es möglich erscheint, eine Bewertung der Kraftstoffe künftig aus den Ergebnissen der chemisch-physikalischen Analyse abzuleiten. Diese neue Möglichkeit ergibt sich durch die Verwendung des Parachors:

$$p = \frac{1}{d} \cdot \sigma^{1/4}$$

p = spezifischer Parachor, d = Dichte, σ = Oberflächenspannung.

Eine ausführliche Darstellung des Parachors in seiner Anwendung auf Kohlenwasserstoffe findet sich in der bereits angeführten Institutsarbeit⁷⁾. In diesem Zusammenhang ist folgendes hervorzuheben:

Der Parachor eines Kohlenwasserstoffs wird durch seinen chemischen Aufbau bestimmt. Seitenketten, Doppelbindungen und Ringe setzen seinen Wert herab. Grundsätzlich fällt er für Kohlenwasserstoffe gleichen Siedepunktes in der Reihenfolge Paraffine, Ungesättigte, Naphthene,

³⁾ Von Philippovich, Erdöl u. Teer 7, 545 [1931].

⁴⁾ Mücklich u. Conrad, diese Ztschr. 43, 488 [1930].

⁵⁾ Zerbe u. Eckert, Öl u. Kohle 2, 112—114 [1934].

⁶⁾ Marder, Öl u. Kohle/Erdöl u. Teer 11, 1—5, 41—43, 75—77 [1935]; Marder u. Hopf, ebenda, 150—152; Marder u. Frank, ebenda, 182—185; Marder u. Golembiewski, ebenda, 222—225.

⁷⁾ Unsere Leser finden eine ausführliche Darstellung des Parachors: diese Ztschr. 42, 849, 873 [1929].

¹⁾ Holde, Aufl. 7, S. 210 [1933].

²⁾ Wa. Ostwald, Autotechnik 13, Nr. 9, 10 [1924].

Aromaten ab. Da er sich in Gemischen von Kohlenwasserstoffen additiv verhält, gilt dasselbe für den Parachorwert eines Benzins; n-paraffinische Kraftstoffe besitzen den höchsten, aromatische den niedrigsten Parachor.

Die Klopfneigung der Kohlenwasserstoffe steigt in etwa derselben Weise wie der Parachor von den Aromaten über die Naphthene und Ungesättigten zu den Paraffinen. Seitenketten, Doppelbindungen und Ringe setzen die Klopfneigung herab. Die Klopfneigung und die Oktanzahl sind dementsprechend dem Parachor umgekehrt proportional. Trägt man die Oktanzahl der Kraftstoffe als Abszisse, ihren Parachor als Ordinate eines Koordinatensystems auf, so muß sich eine nahezu lineare Abhängigkeit ergeben. In Abb. 1 ist die Abhängigkeit des Parachors von der nach der C. F. R.-Motor-Methode ermittelten Oktanzahl

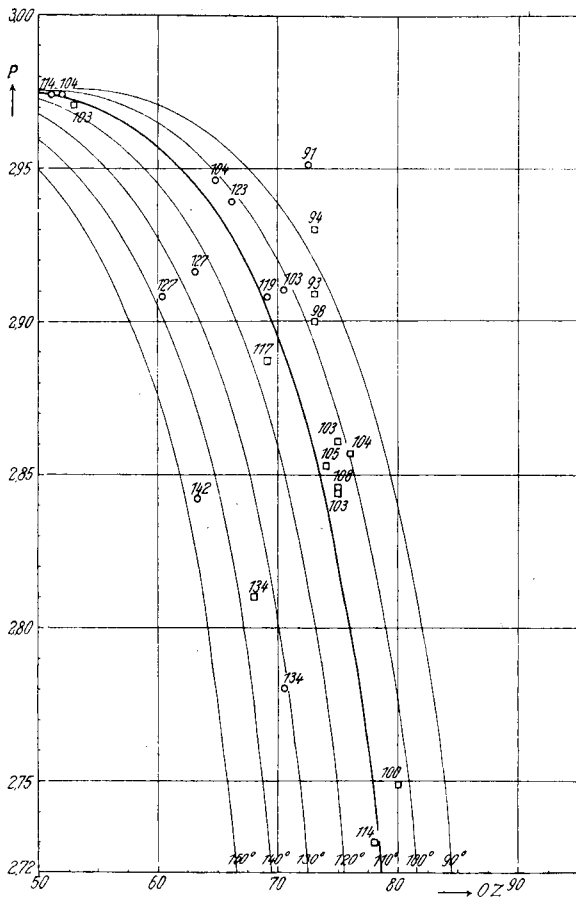


Abb. 1.

Die Abhängigkeit der auf dem Prüfstand ermittelten Oktanzahl eines Kraftstoffes von seinem Parachor unter Angabe der Siedekennziffer.

zahl einer Anzahl von Benzinen dargestellt. Eine zur Oktanzahlbestimmung verwendbare Beziehung scheint zunächst nicht zu bestehen. Sie tritt erst zutage, wenn man berücksichtigt, daß die lineare Abhängigkeit der Oktanzahl vom Parachor nur innerhalb desselben Siedekennzeichens gilt.

In Abb. 1 sind die Parachor-Oktanzahl-Abhängigkeiten für die Siedekennzeichen 90°—150° von 10° zu 10° steigend eingetragen. Die Kurven verlaufen mit einem waagerechten Abstand von 3 Oktanzahlen voneinander. Je niedriger bei gleichbleibendem Parachor die Kennziffer eines Benzins ist, um so größer ist seine Motoreignung. Mit einem Abfall der Siedekennziffer um 1° steigt die Oktanzahl um 0,3 Einheiten.

Selbst nach Berücksichtigung der Kennziffer ist eine Linearität zwischen dem Parachor und der Oktanzahl nur bei niederen und mittleren Parachoren zu verzeichnen. Daraus erhellt, daß die Zunahme des Parachors von aro-

matischen zu naphthenischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen proportional ihrer Klopfneigung verläuft; beim Übergang zu paraffinischen Kohlenwasserstoffen steigt dagegen die Klopfneigung wesentlich stärker als der Parachor. Im geradlinigen, unteren Teil der Kurven verursacht eine relativ große Änderung des Parachors nur eine kleine Veränderung der Oktanzahl, bei hohen Parachoren (bei rein paraffinischen Kraftstoffen) ist es umgekehrt. Die Messung des Parachors muß deshalb bei Benzinen mit hohem Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen sehr sorgfältig erfolgen.

In der Zahlentafel sind für eine Anzahl von leichten Kraftstoffen die aus dem Parachor unter Verwendung der Siedekennziffern errechneten Oktanzahlen (Spalte 10) mitgeteilt. Die Parachor-Oktanzahlen stimmen im all-

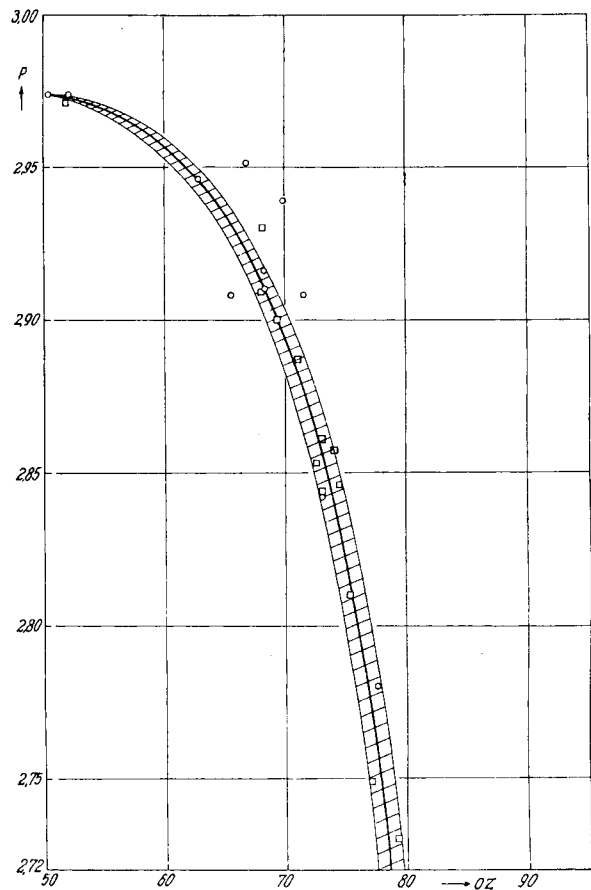


Abb. 2.

Die Parachorabhängigkeit der Oktanzahl für das Siedekennzeichen 110°.

gemeinen gut mit den motorischen überein. Größere Unterschiede ergeben sich lediglich in dem noch nicht feststehenden Gebiet hoher Parachore, das meist mit dem niedriger Oktanzahlen identisch ist.

Die Genauigkeit der Parachormethode wird ersichtlich, wenn man die Oktanzahlen der Benzine unter Benutzung des Korrekturwertes für die Siedekennziffer — 0,3 — auf das gleiche Siedekennzeichen, z. B. 110°, umrechnet (siehe Zahlentafel, Spalte 11) und die auf diese Weise erhaltenen Oktanzahlen in ein Diagramm (entsprechend Abb. 1) einträgt (siehe Abb. 2). Alle Benzine, deren berechnete Oktanzahl mit der motorisch ermittelten übereinstimmt, liegen auf der gezeichneten, für die Siedekennziffer 110° geltenden Kurve. Der waagerechte Abstand von dieser Kurve gibt die Differenz zwischen der Motor- und der Parachor-Oktanzahl an. Der bei der motorischen Prüfmethode allgemein als zulässig anerkannte Fehler — ± 1 Oktanzahl — wird durch die schraffierte Fläche angezeigt. Im Bereich niederer

und mittlerer Parachore liegen alle Parachor-Oktanzahlen innerhalb dieser Fläche. Bei hohen Parachoren treten, wie auch aus der Zahlentafel ersichtlich ist, zunächst noch Abweichungen bis zu 5 Oktanzahlen auf.

Alle vor- und nachstehenden Ausführungen gelten für die Bestimmung der nach der C. F. R.-Motor-Methode gefundenen Oktanzahlen. Über die Beziehungen zwischen dem Parachor zu den nach anderen Methoden und in anderen Motoren ermittelten Oktanzahlen wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Die praktische Durchführung der laboratoriums-mäßigen Bestimmung der Oktanzahl.

Zur Bestimmung der Oktanzahl eines Kraftstoffes sind die Dichte, die Siedekennziffer und die Oberflächenspannung zu messen. Bei der Dichtemessung im Pyknometer oder mit der Spindel ist die große Flüchtigkeit der Benzine zu beachten. Die Ermittlung der Siedekennziffer geschieht in der üblichen Weise unter Berücksichtigung der Thermometerkorrektur⁸⁾, die der Oberflächenspannung nach der Steighöhenmethode, am einfachsten in dem von Ubbelohde⁹⁾ angegebenen Gerät (vgl. auch Marder und Hopf⁶⁾):

Man füllt die zu untersuchende Flüssigkeit bis zur Marke C in das Gefäß (Abb. 3) und drückt sie mit einem geringen Überdruck bei B in die Capillare K. Der Ansatz A wird dabei geschlossen gehalten. Nach der Druckentlastung bei A und B fällt die Steighöhe rasch auf den ihrer Oberflächenspannung zugehörigen Wert. Man liest ihn, am besten mit einem Okularmikrometer mit genau 10facher Vergrößerung, ab, wiederholt die Messung mehrere Male und gibt den Mittelwert als Steighöhe an. Sind die Schwankungen größer als 0,1 mm, so ist der Apparat mit Chromschwefelsäure zu reinigen; sodann sind die Messungen zu wiederholen.

Es ist darauf zu achten, daß die Millimetereinteilung auf der Capillare nicht am „hängenden Niveau“ beginnt, sondern im allgemeinen mehrere Millimeter darüber. Dieses

⁸⁾ Holde, Aufl. 7, S. 163, 195 [1933].

⁹⁾ Ubbelohde, Petroleum 29, Heft 22, Beilage [1933].

bei der Messung nicht erfaßte Stück a (Abb. 3) kann entweder mit Hilfe zweier Stoffe von bekannter Oberflächenspannung, z. B. Benzol und Wasser, oder mit einem Kathetometer bestimmt werden. Bei der Messung von Steighöhen ist der Wert a dem an der Capillaren abgelesenen Steighöhenwert zuzuzählen.

Für Parachormessungen zur Oktanzahlbestimmung ist es nicht notwendig, die Dichte und die Steighöhe bei einer bestimmten Temperatur zu messen, da der Parachor praktisch temperaturunabhängig ist; wichtig ist jedoch, Dichte und Steighöhe bei der gleichen Temperatur, z. B. der Raumtemperatur, zu ermitteln.

Die Errechnung der Oberflächenspannung geschah nach der Gleichung:

$$\sigma_x = h_x \cdot d_x \cdot \frac{\sigma_B}{h_B \cdot d_B}$$

h_x = Steighöhe des untersuchten Stoffes

d_x = Dichte des untersuchten Stoffes

σ_x = Oberflächenspannung des untersuchten Stoffes

σ_B = Oberflächenspannung von Benzol

h_B = Steighöhe von Benzol

d_B = Dichte von Benzol.

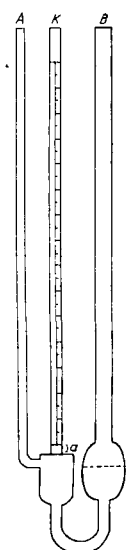


Abb. 3. Steighöhenmeßgerät nach Ubbelohde.

Der Parachor ergibt sich in einfacher Weise aus der Oberflächenspannung und der Dichte des zu prüfenden Kraftstoffes:

$$p = \frac{1}{d} \cdot \sigma^{1/4}$$

Mit Hilfe des errechneten Parachors liest man die für die Siedekennziffer 110⁰ gültige Oktanzahl aus dem Diagramm Abb. 2 ab. Die wirkliche Oktanzahl des Benzins erhält man darauf nach der folgenden Gleichung:

$$OZ = OZ_{110} + (110 - KZ) \cdot 0,3$$

OZ_{110} = aus dem Diagramm, Abb. 2, entnommene Oktanzahl für die Kennziffer 110;

KZ = Siedekennziffer des in seiner Eignung zu bestimmenden Kraftstoffes.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	9—10	11
Nr.	Kraftstoff	Prüfstelle	Dichte bei 20°	Steighöhe bei 20°	Oberflächenspannung bei 20° ¹⁾	Spezif. Parachor	Siedekennziffer	C. F. R.-Motor-Oktanzahl ²⁾	Parachor-Oktanzahl	Differenz	Motor-Oktanzahl auf KZ = 110 umgerechnet
1	Naturbenzin	A	0,7218	6,120	21,25	2,974	104,2	52	~53	—1	50,3
2	Spaltbenzin	A	0,7284	6,050	21,20	2,946	103,5	64,7	64,8	—0,1	62,7
3	Synthet. Benzin	A	0,7410	6,070	21,63	2,910	102,6	70,4	70,4	±0,0	68,2
4	Braunkohlenbenzin	A	0,7777	6,380	23,86	2,842	142,4	63,2	64,0	—0,8	72,9
5	Spaltbenzin	A	0,7474	6,205	22,31	2,908	126,9	60,3	63,4	—3,1	65,4
6	Naturbenzin	A	0,7480	6,222	22,38	2,908	119,0	68,8	65,8	+3,0	71,5
7	Naturbenzin	A	0,7203	5,890	20,41	2,951	91,0	72,5	67,4	+5,1	66,8
8	Braunkohlenbenzin	A	0,8026	6,422	24,79	2,780	133,6	70,4	69,6	+0,8	77,5
9	Spaltbenzin	A	0,7364	6,001	21,25	2,916	126,9	63,1	62,4	+0,7	68,2
10	Naturbenzin	A	0,7201	6,070	21,02	2,974	113,5	51,0	~50	+1	52,1
11	Spaltbenzin	A	0,7251	5,914	20,63	2,939	122,6	66,1	60,5	+5,6	69,9
12	Naturbenzin	B	0,7323	6,030	21,24	2,931	93,6	73	70,7	+2,3	68,1
13	Naturbenzin	B	0,7463	6,110	21,93	2,900	97,6	73	73,0	±0,0	69,3
14	Naturbenzin	B	0,7401	6,034	21,48	2,909	93,2	73	73,5	—0,5	68,0
15	Naturbenzin	B	0,7597	6,075	22,20	2,857	103,8	76	74,7	+1,3	74,1
16	Naturbenzin	B	0,7697	6,202	22,96	2,844	103,0	75	75,9	—0,9	72,9
17	Naturbenzin	B	0,7680	6,180	22,83	2,846	108,1	75	74,1	+0,9	74,4
18	Naturbenzin	B	0,7230	6,120	21,28	2,971	102,6	53	~54	—1	51,8
19	Braunkohlenbenzin	B	0,7996	6,070	23,34	2,749	100,0	80	80,8	—0,8	77,0
20	Braunkohlenbenzin	B	0,8239	6,460	25,60	2,730	114,4	78	77,2	+0,8	79,2
21	Braunkohlenbenzin	B	0,7927	6,460	24,63	2,810	134,3	68	68,1	—0,1	75,2
22	Braunkohlenbenzin	B	0,7589	6,017	21,96	2,853	104,8	74	74,7	—0,7	72,4
23	Naturbenzin	B	0,7584	6,075	22,16	2,861	103,0	75	74,8	+0,2	72,9
24	Naturbenzin	B	0,7482	6,194	22,29	2,887	116,7	69	68,5	+0,5	71,0

¹⁾ Die für die Errechnung der Oberflächenspannung aus der Steighöhe benutzten Konstanten des als Eichstoff verwendeten Benzols waren: $d_{20} = 0,8753 \text{ g/cm}^3$, $h_{20} = 6,860 \text{ cm}$, $\sigma_{20} = 28,88 \text{ dyn/cm}$.

²⁾ Die Oktanzahlen der Benzine 1 bis 11 wurden von der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt gemessen; für die Überlassung dieses Versuchsmaterials sagen wir auch an dieser Stelle den Herren Dr. v. Philippovich und Dr. Seeber unseren Dank.

Zusammenfassung.

In dem vorliegenden Aufsatz wird eine Arbeitsweise entwickelt, die es ermöglicht, die aus der C. F. R.-Motor-Methode abgeleitete Bewertung von leichten Kraftstoffen auf Grund einfacher physikalischer Messungen vorzunehmen. Zur Bestimmung der C. F. R.-Motor-Oktanzahl

eines Benzins werden lediglich der Parachor und die Siedekennziffer gemessen.

Bei allen untersuchten Kraftstoffen verschiedenster Herkunft ist die Übereinstimmung zwischen der motorischen und der physikalischen Bewertung gut. Eine Ausnahme bilden zunächst einzelne ausgesprochen paraffinische Benzine. [A. 52.]

Ein Vergleich der Wincklerschen und der Alsterbergschen Sauerstoffbestimmungsmethode in Bachwasser, Seewasser und einige Versuche mit destilliertem Wasser.

Von H. PILWAT.

(Eingeg. 22. Februar 1935)

Aus der Seefischerei-Station Neukuhren des Fischerei-Instituts der Universität Königsberg/Pr.

Im Jahre 1933 wurden von mir an der Seefischerei-Station Neukuhren Sauerstoffuntersuchungen in der See und in küstennahen Bächen unternommen. Weil bei diesen Untersuchungen die *Alsterbergsche* und *Wincklersche* Sauerstoffbestimmungsmethode¹⁾ angewandt werden sollten, wurde eine kurze Voruntersuchung mit süßem Oberteichwasser (Königsberg) und Ostseewasser (Salzgehalt 6,5‰) vorgenommen.

Tabelle 1.

Nach Winckler Oberteichwasser				Nach Alsterberg Ostseewasser			
Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l
1	1,11	7	2,99	5	5,19	11	3,85
2	1,11	8	2,18	6	5,15	12	3,87
3	1,11	9	2,75				
4	1,17	10	3,01				

Die *Wincklerschen* Proben wurden nach etwa 2 h, die *Alsterbergschen* nach 24 h titriert. Beim Öffnen der *Alsterbergschen* Flaschen fiel schon sofort als Fehler auf, daß sich kleine Gasbläschen unter dem Stopfen infolge des langen Stehens gebildet hatten; dies wurde auch bei allen späteren Versuchen bemerkt.

Bei der *Wincklerschen* Methode ist der Fehler fast gleich Null, während bei der *Alsterbergschen* Methode Schwankungen von $-0,28$ bis $+0,55$ cm³ um den Mittelwert 2,73 vorkommen. Weil zum Ansatz der Lösungen nur handelsübliche Chemikalien verwandt wurden, wurden zu Anfang diese Schwankungen auf etwa verunreinigte Chemikalien zurückgeführt. Immerhin trat eine wesentliche Forderung *Alsterbergs* ein, sämtliche nach seiner Methode behandelten Proben zeigten einen höheren Sauerstoffgehalt als die nach *Winckler* behandelten Proben.

Für Seewasser ergab sich das Gegenteil. Daraus wurde geschlossen, daß die *Alsterbergsche* Methode für Seewasser keine Anwendung finden kann. Trotzdem wurden noch des öfteren Sauerstoffuntersuchungen des Seewassers nach *Alsterberg* angestellt, denn bei den Seewasseruntersuchungen stimmten die *Alsterbergschen* Werte mindestens ebenso überein wie die *Wincklerschen*.

Bei den weiteren Versuchen wurden nur Chemikalien der Qualität „pro analysi“ oder „reinst“ verwandt.

Die Bach- und Seewasseruntersuchungen sind der Übersicht halber nacheinander aufgeführt, obwohl sie zeitlich sehr weit auseinanderliegen.

Tabelle 2.

Station	Datum	Winckler		Alsterberg		Temp.	Sättig.
		I	II	I	II		
Rantauer B. ...	25. 9. 33	5,49	4,76	5,58	5,93	11,0	7,69
Rantauer B. ...	18. 10. 33	6,92	6,62	6,58	6,51	9,0	8,06
Rantauer B. ...	23. 10. 33	7,84	7,40	6,35	7,08	7,0	8,47
Rantauer B. ...	27. 10. 33	7,40	6,98	5,84	5,28	6,0	8,68
Rauschener B. ...	23. 11. 33	8,93	9,12	5,88	5,25	-0,1	10,20
Rauschener B. ...	25. 4. 34	8,16	8,21	10,39	10,17	15,0	7,04
Alknicker B. ...	9. 5. 34	8,87	9,66	17,5	11,60	22,0	6,11
Seewasser	25. 9. 33	7,03	—	7,12	—	12,8	—
Seewasser	18. 10. 33	6,56	—	6,00	—	—	—
Seewasser	23. 10. 33	7,42	—	6,02	—	10,8	—

I u. II sind 2 verschiedene Stationen.

¹⁾ s. Literaturverzeichnis.

Nur in drei Fällen im Bachwasser und in einem Fall im Seewasser ist der *Alsterbergsche* Sauerstoffwert höher als der *Wincklersche*. Weil alle Bäche mit organischen Stoffen verunreinigt waren, hätte man von den *Alsterbergschen* Proben immer höhere Werte erwarten müssen, aber meistens trat das Gegenteil ein. Nitrite als störende Stoffe kamen nicht so sehr in Betracht, da sie im Höchstfall Werte von 0,025 mg/l erreichten. Ammoniumverbindungen waren jedoch mit 0,5—0,6 mg/l vertreten. Ein Vergleich der Werte untereinander ist nicht möglich, weil I und II zwei verschiedene Stationen im Bach darstellen.

Um Klarheit zu gewinnen, wodurch die schlechte Übereinstimmung der Ergebnisse verursacht wurde, wurden zwischen die einzelnen Untersuchungen jeweils Versuche mit destilliertem Wasser geschaltet.

Da *Alsterberg* angibt, der Niederschlag ist mit 25%iger Phosphorsäure oder Schwefelsäure aufzulösen, niemals aber mit Salzsäure, glaubte ich zuerst, der Fehler käme durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel bei *Alsterberg* und *Winckler* zustande. Deshalb wurden Versuche dahingehend angestellt.

Tabelle 3.

Aqua dest. (durchlüftet)					
nach Winckler			nach Alsterberg		
Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit
1	6,12	3 cm ³ HCl + KJ ¹⁾	4	3,77	5 cm ³ H ₂ SO ₄
2	6,38	3 cm ³ HCl + KJ	5	5,96	5 cm ³ H ₂ PO ₄ + KJ
3	6,05	3 cm ³ HCl + KJ	6	4,59	5 cm ³ H ₂ SO ₄

¹⁾ Beim Auflösen des Niederschlags KJ-Kristalle zugegeben.

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß, wenn auch der Fehler bei den nach *Winckler* behandelten Proben beim Vergleich untereinander nicht null ist, er doch bei weitem nicht den Fehler erreicht, den die nach *Alsterberg* behandelten Proben zeigen. 25%ige Phosphorsäure oder konz. Schwefelsäure allein löst den Niederschlag nicht auf. Bei Fl. 5, welche in ihrem Sauerstoffwert den *Wincklerschen* Proben sehr nahe kommt, wurde der Niederschlag mit 25%iger Phosphorsäure unter Zusatz von KJ-Kristallen aufgelöst.

Wie verhält sich nun die *Wincklersche* Methode gegenüber den einzelnen Lösungsmitteln, und wie macht sich der Zusatz von KJ bemerkbar?

Tabelle 4.

Aqua dest. (durchlüftet) nach Winckler ²⁾							
Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	Zu- satz	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	Zu- satz
1	5,33	5 cm ³ HCl	—	7	5,82	2 cm ³ H ₂ SO ₄	KJ
2	5,20	5 cm ³ HCl	—	8	5,64	2 cm ³ H ₂ SO ₄	KJ
3	5,68	5 cm ³ HCl	KJ	9	5,67	5 cm ³ H ₂ PO ₄	—
4	5,75 ³⁾	5 cm ³ HCl	KJ	10	5,66	5 cm ³ H ₂ PO ₄	—
5	5,53	2 cm ³ H ₂ SO ₄	—	11	5,95	5 cm ³ H ₂ PO ₄	KJ
6	5,67	2 cm ³ H ₂ SO ₄	—	12	5,94	5 cm ³ H ₂ PO ₄	KJ

³⁾ Der Mittelwert aller untersuchten Flaschen beträgt 5,65 cm³/l. Dieser Wert wurde als richtig angenommen.²⁾ Wahrscheinlich etwas übertitriert.

Fl. 1 und 2 ergeben zu niedrige Werte für den Sauerstoff; HCl allein vermag also den Niederschlag nicht aufzulösen. Setzt man dagegen wie bei Fl. 3 und 4 einige KJ-Kristalle zu, so löst sich der Niederschlag viel leichter und vollständig.