

Über mesomorphe Zustände bei Seifen und Waschmitteln¹).

Von Dr.-Ing. WILLY SECK.

Nach gemeinsam mit Dipl.-Ing. G. Skrilecz im Technisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg durchgeführten Versuchen.

Die Röntgenoskopie ist bei der Erforschung langkettiger Verbindungen, zu denen die Seifen einerseits und die Textilfasern andererseits gehören, überaus fruchtbar gewesen.

Das Vorhandensein von Netzebenen deutet auf eine periodische Anordnung der feinbaulichen Strukturelemente hin; je nach der Anzahl eindeutig definierter Netzebenenabstände ist die betreffende Substanz oder das betreffende

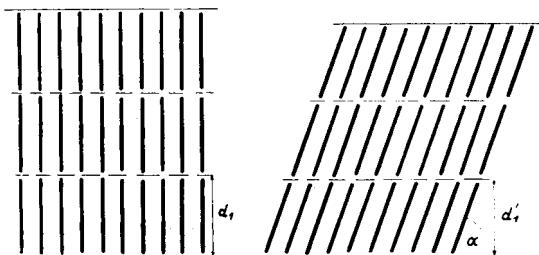


Abb. 1. Senkrecht bzw. geneigt orientierte Schichtenstruktur.

System nach einer, zwei oder allen drei Dimensionen periodisch aufgebaut. Die Größe der Bauelemente wird durch die Identitätsperioden wiedergegeben. Die Größe der Netzebenenabstände ist allerdings nicht ohne weiteres der Größe des Bauelementes gleichzusetzen; besonders bei polaren langkettigen Verbindungen sind erhebliche Einschränkungen zu machen. Zutreffen würde diese Deduktion, wenn die Polymethylengruppe auf der Netzebene senkrecht stände (vgl. Abb. 1 links). In Wirklichkeit ist aber in den meisten Fällen die Kette auf der Basis geneigt, und die wirkliche Länge ergibt sich aus dem Netzebenenabstand, dividiert durch den Sinus des Neigungswinkels (Abb. 1 rechts).

Zur Annahme solcher schräglängig orientierter Schichtenbildung führte der Unterschied zwischen Theorie und Praxis. Die Länge einer Polymethylenkette kann theoretisch berechnet werden. Aus der röntgenographischen Analyse des Diamanten ist der Platzbedarf eines C-Atoms bekannt, dessen lineare Ausdehnung in C-Ketten nicht 1,54 Å beträgt, sondern einen dem Sinus des Tetraederwinkels proportionalen kleineren Wert (Abb. 2). Die Berechnung der Kettenlänge macht demnach bei normalen Kohlenwasserstoffen keine Schwierigkeiten. Nicht so einfach und sicher läßt sich diese Berechnung bei Fettsäuren durchführen; denn die Ausdehnung der Carboxyl- bzw. COONa-Gruppe in Richtung der Polymethylenkette ist rechnerisch schwer zu erfassen: *Piper* und *Grindley* (1) haben versucht, aus der für die COONa-Gruppe beanspruchten Fläche von 20,6 Å² den durch die COONa-Gruppe bedingten Längenzuwachs zu berechnen, und kommen so auf einen Wert von 4,6 Å, so daß sich als gesamte Kettenlänge für beispielsweise Natriumstearat 24,2 Å ergibt.

Nun hat die Praxis der Röntgenoskopie von Seifen gezeigt, daß die gefundenen größten Netzebenenabstände,

die der Moleküllänge entsprechen würden, nur in den seltensten Fällen [*Piper* (2), *Trillat* (3)] mit dem theoretischen Wert übereinstimmen, so daß auf eine senkrechte Orientierung der Moleküle auf der Basis geschlossen werden kann. In den meisten Fällen jedoch ist der Netzebenenabstand geringer als der Moleküllänge bzw. der Länge des Doppelmoleküls entspricht, so daß schräglängig orientierte Schichtenstruktur anzunehmen ist. Das ist aber nicht die einzige Abweichung des praktischen Befundes von der theoretischen Forderung. Die seitherigen Untersuchungen sowohl an Fettsäuren als auch an Seifen, an denen außer *Piper* und *Trillat* noch *Müller* und *Shearer* (4), *Brill* und *K. H. Meyer* (5) beteiligt sind, haben eindeutig ergeben, daß Doppelmoleküle vorliegen und daß die Netzebenen durch die polaren COONa-Gruppen der mit ihren apolaren Seiten zueinander gekehrten Moleküllketten gebildet werden (vgl. Abb. 3). Die Netzebenenabstände betragen entweder bei senkrechter Orientierung das Doppelte der errechneten Moleküllänge oder bei schräger Anordnung einen dem Sinus des Neigungswinkels proportionalen kleineren Wert.

Um so mehr hat es überrascht, als wir bei unseren eigenen Arbeiten, die gemeinsam mit *Skrilecz* auf Anregung von Prof. *Ubbelohde* in dessen Institut vorgenommen wurden, keine Doppelmoleküle fanden, sondern daß wir erstmalig die einfache Moleküllänge röntgenoskopisch messen konnten. (Vgl. Abb. 4.) Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf die Natriumsalze der Stearinäure, der Oxystearinsäure, der sulfonierte Oxystearinsäure und des sulfonierten Stearinalkohols. In allen Fällen fanden wir bei geneigt orientierter Schichtenbildung, die ja bei Seifen zu erwarten ist, eine große Identitätsperiode, die der berechneten einfachen Moleküllänge entsprach. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, betragen die Netzebenenabstände bei Stearinäure und ihren Derivaten praktisch übereinstimmend 16 Å. Die wirkliche Kettenlänge für Natriumstearat haben wir mit 24,2 Å berechnet, so daß sich ein Neigungswinkel von 39°50' bzw. 41°23' für die

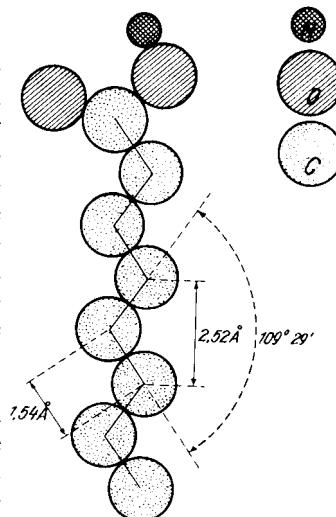


Abb. 2. Modell einer Fettsäure. Die wirkliche Kettenlänge für Natriumstearat haben wir mit 24,2 Å berechnet, so daß sich ein Neigungswinkel von 39°50' bzw. 41°23' für die

Identitätsperiode von Seifen und Waschmitteln in Å.-E.

Lufttrockene Na-Salze von	Gefunden			Berechn. Kettenlänge 1	Aus sin α = α _{1/2} α
	d ₁	d ₂	d ₃		
Stearinsäure	15,5	4,4	3,7	24,4	39° 50'
Oxystearinsäure	16,0	4,3	3,9	24,4	41° 23'
Oxystearinschwefelsäure-ester	16,0	4,5	4,1	24,4	41° 23'
Stearylschwefelsäure-ester	17,6	4,3	4,1	—	—

¹) Vorgetragen in der gemeinschaftlichen Sitzung der Fachgruppen Fettchemie, Färberei- und Textilchemie und der Wissenschaftlichen Zentrale für Öl- und Fettforschung (WIZÖFF) auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935.

Schrägorientierung der Ketten ergibt. Besonders interessant ist, daß chemische Veränderung des Moleküls an sekundärer Stelle, also Einführung einer sekundären OH-Gruppe und deren Sulfonierung ohne Einfluß auf die röntgenographische Struktur bleibt: Die Neigungswinkel stimmen bei Stearinsäure, Oxystearinsäure oder Oxystearinschwefelsäureester überein. — Anders ist es dagegen bei sulfoniertem Stearinalkohol, bei dem sich ein Netzebenenabstand von 17 Å ergab. Der höhere Wert kann zweierlei Ursachen haben: Entweder ist der lineare Platzbedarf der $\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ -Gruppe in Richtung der Polymethylenkette

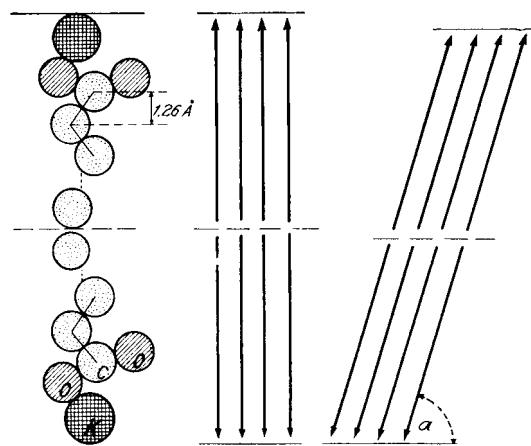


Abb. 3. Modell einer Seife, doppelschichtig.

um 1 Å größer als die Ausdehnung der COONa -Gruppe in der gleichen Richtung, oder der Neigungswinkel ist bei Stearinischwefelsäureester ein anderer. Zu entscheiden wäre diese Frage durch den Zuwachs des Netzebenenabstandes bei dem Alkylschwefelsäureester innerhalb der homologen Reihe; diese Untersuchungen sind aber noch nicht abgeschlossen.

Daß wir im Gegensatz zu früheren Forschern in allen Fällen die einfache Moleküllänge fanden, hängt ohne Zweifel mit der verschiedenen Vorbehandlung der Substanzen zusammen. Seither hat man die Seifen entweder durch Kon-

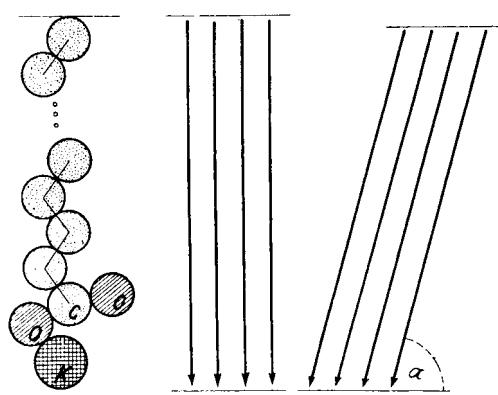


Abb. 4. Modell einer Seife, einschichtig.

taktreaktion auf metallischen Oberflächen hergestellt, oder man hat eine Seifenlösung auf Glasoberflächen zur orientierten Kristallisation gebracht, die gegebenenfalls durch mechanisches Pressen unterstützt wurde. Immer aber war bei Herstellung der Präparate eine feste Unterlage zugegen, auf der die Orientierung erfolgen konnte. Unsere Präparate dagegen ließen wir aus dem Lösungsmittel in ganz normaler Weise sich abscheiden und benutzten das abgeschiedene mikrokristalline Pulver nach Art der bekannten *Debye-Scherrer*-Aufnahmen. Wahrscheinlich beeinflußt die orientierte Kristallisation auf Oberflächen die Polarität der endständigen, diesen Oberflächen weg-

gewandten CH_3 -Gruppen des Kettenmoleküls. Auf diese Vorgänge, die rein elektrostatischer Natur sind, soll hier nicht eingegangen werden, jedenfalls sehen wir in dem Wegfallen orientierender Unterlagen bei der Bereitung der Präparate die Ursache für die einfache wirkliche Moleküllänge. — Der Grund für die Anwendung orientierter Kristallisation waren offenbar die Erfahrungen bei Fettsäuren und Wachsen. Diese Stoffe zeigten bisher erst nach mechanischer Orientierung durch Pressen Interferenzen. Ob mit der inzwischen wesentlich vervollkommenen röntgenoskopischen Methodik diese Stoffe nicht auch ohne künstliche Orientierung bei geeigneter Behandlung Röntgeninterferenzen zeigen, sei offen gelassen.

Aber nicht nur für die Untersuchung der Seifen als wasserfreie Gele, sondern in besonders hohem Maße auch für die Untersuchung der wässrigen Seifenlösungen der Hydrogele erwies sich die röntgenoskopische Methode als fruchtbringend. Man war seither allgemein der Auffassung, daß die röntgenoskopische Methode bei hoher Solvation lyophiler Kolloide versagt [vgl. z. B. *Lederer* (6)].

Um so mehr überraschte es, daß nicht nur wasserhaltige Öle röntgenographisch erfassbar waren, sondern sogar Systeme von ausgesprochenem Solcharakter Interferenzen zeigten. Besonders interessant war dabei die Feststellung,

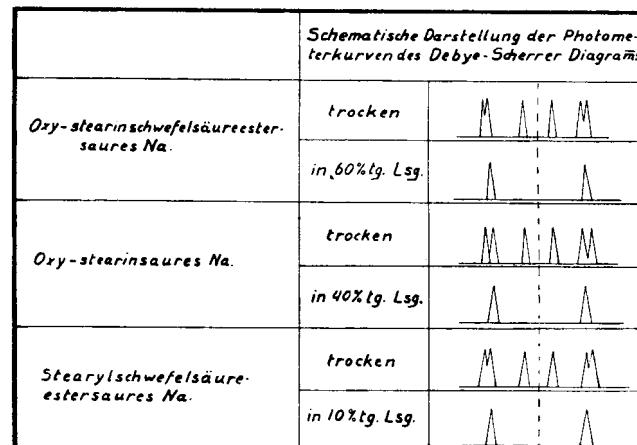


Abb. 5. Schema der laminaren Quellung von Seifen und Waschmitteln in Wasser.

daß die Wasseraufnahme eines Seifen-Xerogels in ganz anderer Weise verläuft, als wir es sonst bei gitterändernder Quellung lyophiler Kolloide gewöhnt sind.

Das Debyeogramm der lufttrockenen Seifen zeigt mehrere Interferenzringe, und zwar außer dem schon besprochenen innersten Ring, der für die Längenausdehnung des Moleküls ausschlaggebend ist, noch 2 weitere Hauptinterferenzen, von denen eine der Dicke und die andere der Breite des Moleküls zugeordnet werden kann. Diese kleinen Interferenzen stimmen bei den verschiedenen untersuchten Fettstoffen untereinander praktisch überein. Es ergeben sich daraus Werte für die Dicke des Moleküls von 3,95 Å und für die Breite von 4,34 Å. Interessant ist, daß die kleinen Interferenzen der sulfonierten Oxystearinsäure mit denjenigen der nichtsulfonierten Oxystearinsäure und auch der Stearinsäure übereinstimmen, d. h. die OH- bzw. OSO_3Na -Gruppe bedingt keine Erweiterung des Gitters. Der durch die COONa -Gruppe gegebene Gitterabstand der Polymethylenketten ist so groß, daß sich die sekundären Gruppen ohne strukturelle Änderung des Moleküls dazwischenlagern können.

Nehmen diese dreidimensional orientierten lufttrockenen Seifen Wasser auf, so wird im Gegensatz zur Gelatine (7) keine Wanderung der Interferenzen beobachtet, d. h. es findet keine stufenweise Quellung wie bei dieser

statt, sondern bei Seifen verschwinden die erste und dritte Hauptinterferenz fast augenblicklich, jedenfalls sehr viel früher als die I-Interferenz der Gelatine, während die dritte Hauptinterferenz der Seifen unvergleichlich viel länger bestehen bleibt als die entsprechende K-Interferenz der Gelatine. Die Quellung der Seifen ist also derart zweidimensional bevorzugt, wie wir es seither bei lyophilen Kolloiden nicht gefunden haben. Welche weitgehende Solvatation bei unverändertem d_2 möglich ist, ersieht man aus der schematischen Darstellung der Abb. 5. Die oberen Reihen zeigen jeweils die Interferenzstreifen für die Xerogele, aus denen wir qualitativ das Vorhandensein eines dreidimensionalen periodischen Aufbaues und quantitativ die Netzebenenabstände d_1 , d_2 und d_3 entnehmen können. Die darunter befindlichen Reihen zeigen die Interferenzen bei Hydrogelen. Man sieht, daß d_1 und d_3 verschwunden sind, während d_2 unverändert und zwar an der gleichen Stelle erscheint. Dies gilt für alle untersuchten Stoffe, d. h. sowohl für die echten Seifen als auch für sulfonierte Fettstoffe, wie Oxystearinschwefelsäureester und Stearyl-schwefelsäureester. Bei letzterem konnten wir sogar bis zu einem 90% Wasser enthaltenden System gehen, ohne daß d_2 verwischt worden oder gar verschwunden wäre. Die

I. Kristallin (eutaktisch).		
β	smektisch	
II. Parakristallin.	α nematisch	
III Amorph (ataktisch).		

Abb. 6. Zustände der Materie.

unveränderte Lage der kleinen Identitätsperiode bei der Solvatation von Seifenkolloiden deutet auf einen ganz bestimmten strukturellen Zustand hin, auf den näher eingegangen sei.

Die moderne Strukturforschung kennt zunächst die feinbauliche Eutaxie, d. h. den dreidimensionalen Orientierungsgrad der Materie, der in den wohl ausgebildeten makro- oder auch mikroskopischen Kristallen seinen Ausdruck findet. Der andere Zustand ist die feinbauliche Ataxie, bei der die Strukturelemente ungeordnet durcheinanderliegen. Zwischen beiden Grenzzuständen befindet sich der weite Bereich mesomorpher Phasen, der für die Physiko-Chemie der Seifen besondere Bedeutung hat. Der mesomorphe Zustand wird von Rinne (8) als parakristallin bezeichnet. Wie aus der schematischen Darstellung in Abb. 6 hervorgeht, kennt man den α - und den β -kristallinen Zustand. Den höheren Ordnungsgrad besitzt der letztere, der smektische Zustand. Hier werden parallelisierte Moleküle angenommen, die in einer ausgezeichneten Richtung gleich angeordnet sind, so daß plattierte Baulemente von bestimmter Schichtdicke entstehen. Über die Anordnung der Bauelemente innerhalb der Platten gehen die Ansichten auseinander. Alexander und Herrmann (9) nehmen netzförmige und regelmäßige Anordnung an, während nach Friedel (10) auch bei irrer Verteilung der Enden der Feinbau- teile der Zustand noch smektisch ist. Bei abschreitendem Ordnungsgrad geht der smektische Zustand in den nematischen über. Hier genügen parallelisierte Moleküle, ohne daß der

Bauplan sonst irgendwie eingeengt ist. Es ist lediglich die Richtung einer Molekülachse gegeben, alle Abstände zwischen den einzelnen Molekülachsen sind variabel. Die Molekülordnung ist fibrillär, analog derjenigen der Kristallite der Fasertextur.

Bei Einordnung der von uns untersuchten Seifen und Waschmittel in das parakristalline Schema ergibt sich folgendes Bild: Im lufttrocknen Zustand sind nicht nur die echten Seifen (11), sondern auch die Natriumsalze sul-

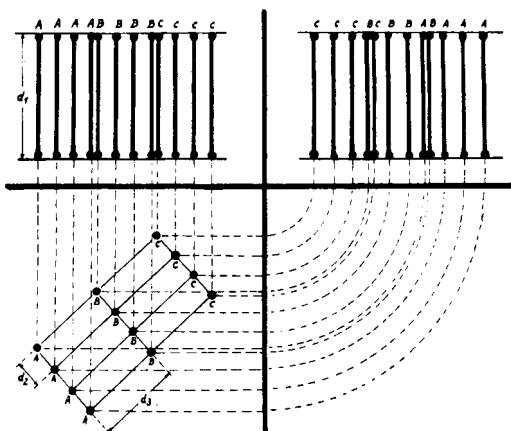


Abb. 7. Smektischer Zustand der Seifen als Xerogele.

fonierter Fettsäuren und Fettalkohole smektisch. Alle drei Gruppen dieser Substanzen bauen sich übereinstimmend nach dem in Abb. 7 dreidimensional projizierten Schema auf. Die Länge der Moleküle bestimmt unter Berücksichtigung des eingangs erörterten Neigungswinkels die Dicke der Bauplatte, in unserem Falle übereinstimmend mit 16 Å. Innerhalb der plattierte Anordnung finden sich die Moleküle nun nicht entsprechend den Vorstellungen von Friedel in irrer Verteilung, sondern in einem wohlgeordneten Zustand, der der netzförmigen Anordnung im Sinne von

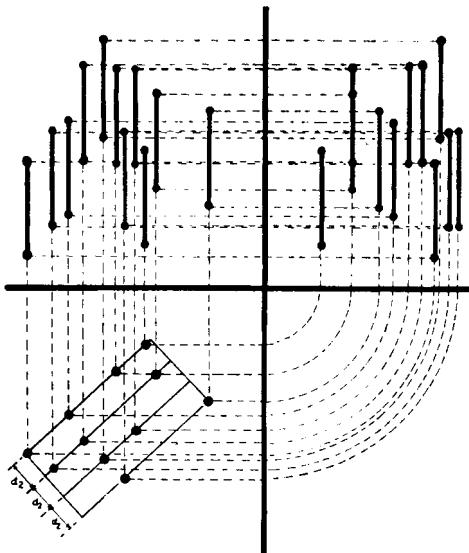


Abb. 8. Nematischer Zustand der Seifen als Hydrogelen.

Herrmann entspricht. Die Weite der Netzmächen beträgt übereinstimmend für alle untersuchten Seifen und Waschmittel 4,3 Å für d_2 in der einen und 3,9 Å für d_3 in der anderen Richtung.

Löst man diese lufttrocknen Substanzen auf, so wird der smektische Zustand verlassen. Die Bauplatten lösen sich auf, und die Interferenzen, die ihre Dicke angeben, verschwinden. Auch innerhalb der netzförmigen Anordnung wird der periodische Aufbau gestört, denn auch eine der kleinen Interferenzen (d_3) verschwindet. Es bleibt lediglich

eine ausgezeichnete Richtung in periodischer Anordnung bestehen (d_2). Dieser Zustand ist nematisch. Nach wie vor sind die Moleküle parallel gelagert, aber ihre Enden befinden sich nicht mehr in einer Ebene, sondern die Moleküle sind gegenseitig verschoben. Dreidimensional projiziert ergibt sich dabei folgendes Bild (vgl. Abb. 8): Auch hier haben wir Bauplatten vor uns, in denen die Moleküle aber nicht senkrecht oder geneigt stehen, sondern in deren Ebene sie liegen.

Im weiteren Gegensatz zum smektischen Zustand ist diese Ebene ungeordnet. Allein Parallelorientierung der Moleküle innerhalb der Ebene ist gegeben; der seitliche Abstand und der Betrag der Längsverschiebung dagegen ist variabel. Diese Parallelorientierung ist an sich keine Selbstverständlichkeit, ergibt sich aber mit ziemlicher Sicherheit aus statistischen Gründen, und zwar aus der Tatsache, daß wahrscheinlich die Ausbildung des periodischen Netzebenenabstandes d_2 durch die streuende Carboxylgruppe dann am größten ist, wenn die Moleküle parallel orientiert sind. Auch den nematischen Zustand haben wir einheitlich bei allen untersuchten Stoffen, Seifen, sulfonierte Fettsäuren oder Fettalkohole, festgestellt.

In der Lösung ist das Gel strukturell vorgebildet. Die Parallelorientierung der Moleküle ist gegeben. Der seitliche Abstand flacher Bauelemente ist festgelegt, so daß es nur einer einfachen Verschiebung der Moleküle in ihrer Längsrichtung bedarf, um den smektischen Gelzustand hervorzubringen. Diese Verschiebung tritt bei der Ausbildung von Grenzflächen, also beispielsweise an der Oberfläche einer Lösung, ein.

Der nematische Zustand der Lösung kann zu nichts anderem führen als zu dem smektischen Zustand der Oberfläche, d. h. zu derjenigen strukturellen Anordnung, die aus den umfangreichen Arbeiten Langmuirs und seiner Schule und Adams bekannt ist.

Aber nicht nur eine Grenzfläche flüssig/gasförmig, sondern auch eine Grenzfläche flüssig/fest bewirkt die smektische Orientierung nematischer Zustände. Diese Tatsache legt den Gedanken nahe, daß der nematische Zustand einer Seifenlösung für ihre Waschwirkung von integrierender Bedeutung ist. Die vom Verfasser angenommene Ausbildung eines Waschmittelgels innerhalb der primären Waschzone (12) kann jetzt nach Kenntnis der nematischen

Struktur von Seifen-Wasser-Systemen als gesichert betrachtet werden; denn der nematische Zustand führt unter dem Einfluß irgendwelcher Absorptionsvorgänge zwischen Waschmittellösung und Substrat ganz automatisch zu dem smektischen Zustand des Gels. Das erste Stadium des Waschvorganges ist also die Umbildung der längslaminaren Bauplatten, in denen die Moleküle in der Ebene des Strukturelementes liegen, zu den querlaminaren Platten des smektischen Zustandes, in dem die Moleküle senkrecht im Sinne der Langmuirschen Orientierungstheorie geordnet sind.

Strukturelle Fragen gehen jedenfalls bei der Beurteilung von Seifen und Waschmitteln bez. ihres technischen Effektes allen anderen Fragen voraus und scheinen daher eine brauchbare Arbeitshypothese zu sein. Daß diese Arbeitshypothese nicht abwegig ist, geht schon daraus hervor, daß verschiedenartig zusammengesetzte Substanzen, also beispielsweise die echten Seifen, die sulfonierte Fette, sulfonierte Fettalkohole oder auch in der Carboxylgruppe kondensierte Fettsäuren trotz ihrer verschiedenartigen chemischen Zusammensetzung übereinstimmend Waschwirkung ausüben. Die Behandlung struktureller Fragen aber wird es uns ermöglichen, diese chemisch verschiedenartigen Substanzen von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu betrachten.

Schrifttum.

- (1) S. H. Piper und Grindley, zitiert aus Lederer, Kolloidchemie der Seifen, Dresden, Leipzig C 1932, S. 9. — (2) S. H. Piper, J. chem. Soc. London 1929, 234. — (3) J. J. Trillat, Ann. Physique 6, 5; Thèses Paris [1926]. — (4) A. Müller und Shearer, J. chem. Soc. London 123, 3156 [1923]. — (5) R. Brill und K. H. Meyer, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 67, 570 [1928]. — (6) E. L. Lederer, Fettchem. Umschau 1, 2 [1923]. — (7) Gerngross-Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabr. Dresden 1933, S. 53 und ff. — (8) Rinne, Kolloid-Z. 60, 289 [1919]. — (9) Alexander und K. Herrmann, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 69, 285 [1929]. — (10) G. und E. Friedel, ebenda 79, 1 [1931]; G. Friedel, Les états mésomorphes de la matière, Ann. Physique 18, 273 [1932]. — (11) De Broglie und E. Friedel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 176, 738 [1923]. — (12) W. Seck, Fettchem. Umschau 42, 120 [1935].

[A. 16.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. I.

Von Dr. WALDEMAR OHLE.

Hydrobiologische Anstalt der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zu Plön in Holstein.

(Eingeg. 2. Januar 1936.)

Hiermit beginnt eine Folge von Abhandlungen über bewährte Modifikationen bekannter Methoden sowie über neuartige Verfahren der chemischen Analyse natürlicher oder kulturell veränderter Oberflächen- und Grundwässer. Die meisten hydrochemischen Methoden haben den großen Nachteil, daß sie, ausgearbeitet für Lösungen in Aqua dest., die Gesamteigenschaften der Wässer mehr oder weniger unberücksichtigt lassen.

Die folgenden Veröffentlichungen verfolgen außerdem das Ziel, präzise Analysen an Ort und Stelle, d. h. an Seen und Teichen usw., soweit wie möglich auszuschalten, sofern hierdurch allerdings die methodische Genauigkeit nicht leidet, sondern vielmehr vergrößert wird.

Für die Schwefelwasserstoffbestimmung wurde seit langer Zeit die Methode von Dupasquier-Fresenius angewandt. Brunk (1906) zeigte aber, daß die direkte Titration mit Jodlösung keine zufriedenstellenden Werte er-

gibt. Sie wurde einwandfrei, wenn man zur H_2S -Lösung zunächst einen Überschuß von Jodlösung gab und die Rücktitration mit Thiosulfat erfolgte. Auf diese Weise wird ein scharfer Endpunkt erhalten. A. R. Jayson und R. E. Oesper (1917) kamen, ohne die Arbeit von Brunk zu kennen, zu demselben Ergebnis. Ebenso empfahl E. J. Ericson (1917), den Jodverbrauch des Sulfids bzw. des Schwefelwasserstoffes durch Differenzbestimmung mittels Thiosulfat zu ermitteln. Dennoch ist damit die gewünschte Genauigkeit der Methode noch nicht erreicht. Besonders bei kleinen H_2S -Werten machen sich Fehler durch sofortige Oxydation des Schwefelwasserstoffes bemerkbar; denn es ist ja meistens unmöglich, die Bestimmungen unmittelbar an Ort und Stelle vorzunehmen.

Winkler (1901, 1913) suchte diese Mängel durch sein colorimetrisches Verfahren zu umgehen, wobei er den Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer Arsen- oder einer