

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Zur Vervollkommenung der hydrochemischen Analyse. II<sup>1)</sup>. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs.

Von Dr. WALDEMAR OHLE.

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

(Eingeg. 19. Juni 1936.)

Die gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bei der gasanalytischen Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs aufgetretenen Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten hat das ausgezeichnete Fällungs- und Titrationsverfahren von *L. W. Winkler* zum größten Teil überwunden. Es ist vorbildlich für alle hydrochemischen Methoden, besonders für die Zwecke der Limnologie einschließlich der Fischereiwirtschaft, der Wasserversorgung sowie der Abwassernutzung und -beseitigung, aber auch spezieller theoretischer, allein im Laboratorium ausführbarer Forschungen; denn für die letzteren sind im allgemeinen Serienanalysen notwendig. Die *Winklersche Methode* ist ursprünglich nur für solche wäßrige Lösungen von Sauerstoff brauchbar gewesen, die weder reduzierende noch oxydierende Komponenten enthielten. Für die Praxis aber war es erforderlich, die dem natürlichen Wasser eigenen Eigenchaften zu berücksichtigen. Zur Vermeidung der Analysenfehler durch organische Stoffe, Schwefelwasserstoff, Eisen-, Nitrit-, Mangani-Ionen, durch Sulfite oder Schwefeldioxyd wurde eine ganze Reihe verschiedenartigster Verfahren ausgearbeitet. Die neuen Methoden arbeiten keineswegs immer einwandfrei. Von allgemeiner Bedeutung sind das *Alsterberg*sche Brom-Salicylsäure-Verfahren, die Carbonatmethode von *Winkler* bzw. *Bruhns* und vor allem das Chlorkalkverfahren von *Winkler*. Zunächst soll auf das Grundsätzliche der Sauerstoffbestimmung nach dem *Winklerschen Prinzip* eingegangen werden.

#### 1. Probeentnahme.

Die Wasserproben werden aus Oberflächengewässern mit Hilfe von Schöpfgeräten entnommen, welche den Einfluß der Atmosphäre auf das Wasser vollkommen ausschließen. In der Limnologie haben sich der Schöpfer von *Ruttner* (neues Modell) und der von *Friedinger* besonders bewährt; sie sind für ähnliche Untersuchungen auf dem Gebiete der Wasserversorgung und der Abwasserpraxis ebensogut brauchbar. Bei allen übrigen Arten der Wasserentnahme muß der Einfluß der Luft ebenfalls vermieden werden. Aus kleineren Behältern und Gefäßen oder flachen Wasseransammlungen werden die Proben mit Hilfe von Hebern genommen. Vorteilhaft ist auch die Anwendung einer kleinen Saugpumpe. Dabei wird die Probenflasche in ein größeres Sauggefäß gestellt, ähnlich wie es *Müller* (1933) vorgeschlagen hat. Suspensioide werden beim Ansaugen durch einen Wattebausch abfiltriert, der in einen dem Steigrohr vorgeschalteten Kugeltrichter gesteckt wird. Die Aufwirbelung des Schlammes wird bei Verwendung der genannten großen Schöpfapparate vermieden, indem an der Halteleine oder dem Seil der Selbstauslöser (*Ohle*, 1931) befestigt wird.

Steht von dem zu untersuchenden Wasser genug zur Verfügung, so werden damit Glasstopfelflaschen von etwas mehr als 100 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen gefüllt, unter Benutzung eines dünnen Gummischlauches, der auf den Boden der Flasche geführt wird. Das erste in der Flasche mit Luft in Berührung kommende Wasser wird hinausgedrängt, nachdem das Gefäß gefüllt ist und man etwa 100 cm<sup>3</sup> des Probenwassers nachlaufen läßt. Glasflaschen von gewöhn-

licher Form mit spitz zugeschliffenen Glasstopeln haben sich mehr oder weniger bewährt. Besser geeignet sind die neuen Steilbrustflaschen der Firma *Schott & Genossen*. Der Flaschenhals sollte jedoch nicht weiter als 2 cm sein. Die massiven, oben achteckigen Glasstoppel sollen unten ebenfalls spitz angeschliffen sein, damit die Flaschen mühelos luftblasenfrei geschlossen werden können.

#### 2. Originalverfahren von Winkler.

Die Fixierung des Sauerstoffes erfolgt an Ort und Stelle der Probenentnahme durch 0,5 cm<sup>3</sup> Manganochloridlösung und 0,5 cm<sup>3</sup> kaliumjodidhaltige Natronlauge. Der sich schnell absetzende Niederschlag von Mangan- und Manganihydroxyd wird mit konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure in Lösung gebracht. Das der Sauerstoffkonzentration äquivalent ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert, wobei zuletzt Stärkelösung als Indicator zugegeben wird.

Durch die Zugabe der Reagenzien wird verschwindend wenig atmosphärischer Sauerstoff in die Probe hineingewirbelt. In einer Reihe von Kontrollversuchen, bei denen MnCl<sub>2</sub> und KJ + NaOH in wechselnden Einzelmengen von je 0,1 bis 0,5 cm<sup>3</sup> auf einmal zugegeben wurden, fand ich durchgehend dieselben Werte. Man verwendet am besten dickwandige 1-cm<sup>3</sup>-Pipetten mit einem Lumen von 3 mm. Man taucht die Pipetten ungefähr 1 cm tief in das Wasser ein und zieht sie dann langsam heraus, so daß die Reagenzien bei schräg gehaltener Flasche an ihrer Wandung herunterfließen.

Beim Lösen der Manganhydroxyde treten stets kleine Gasblasen auf. Naturgemäß können sie nicht aus Sauerstoff und auch nicht aus Kohlendioxyd bestehen. *Tillmans* (1915) gibt an, daß es sich um Stickstoff handelt. Ich untersuchte die Gase ebenfalls und konnte grob qualitativ Stickstoff und Wasserstoff nachweisen, beides Gase, die bei der O<sub>2</sub>-Bestimmung ohne Bedeutung sind. Sie werden durch die stark veränderten Lösungsbedingungen aus dem Wasser getrieben.

Das Originalverfahren von *Winkler* ergibt unrichtige Werte, wenn außer dem dreiwertigen Mangan, das sich aus dem molekular gelösten O<sub>2</sub> und der zugesetzten Manganoverbindung bildet, Substanzen im Wasser vorhanden sind, welche oxydierend, reduzierend oder stark adsorptiv auf das Jodid, das Jod oder die Manganhydroxyde wirken. Maßgeblich dafür sind zahlreiche organische Stoffe, Schwefelwasserstoff, salpetrige Säure und deren Verbindungen, Schwefeldioxyd, Sulfite, Ferro- und Ferrisalze bzw. Hydroxyde, schließlich die dem Wasser eigenen Mangan- und Mangani-Ionen. Deshalb sind zahlreiche Korrektionsverfahren von verschiedenen Autoren ausgearbeitet worden, u. a. von *Winkler* selbst.

#### 3. Die Brom-Salicylsäure-Methode von Alsterberg.

Sogleich nach der Entnahme wird die Wasserprobe in der 100-cm<sup>3</sup>-Flasche mit 0,5 cm<sup>3</sup> Bromlösung versetzt. Das luftblasenfreie Aufsetzen des Glasstopfens ist nach jedem Öffnen der Flasche peinlichst zu beachten. Die Proben werden 24 h im Dunkeln, unter Wasser oder in einem mit Wasserdampf gesättigten Gefäß aufbewahrt. Diese Maß-

<sup>1)</sup> I. s. diese Ztschr. 49, 206 [1936].

nahme ist sehr wichtig, weil die Zersetzung des Broms in HBr und Sauerstoff im Licht begünstigt wird, weiterhin, weil das zwischen Flaschenhals und Stopfen befindliche Wasser sehr leicht verdunstet, so daß Luft hineindringen kann. Am nächsten Tage wird mit 0,5 cm<sup>3</sup> Salicylatlösung versetzt. Man gibt die Reagenzien in allen Fällen unter Schräghalten der Flasche in die Probe und führt die möglichst lang ausgezogenen Pipetten in das Wasser hinein, schließlich streift man sie am Flaschenhals ab. Nach 15 min versetzt man die Probe mit den üblichen Winklerschen Reagenzien, also mit 0,5 cm<sup>3</sup> MnCl<sub>2</sub> und 0,5 cm<sup>3</sup> KJ-haltiger NaOH. Infolge des Salicylsäuregehaltes sind die ausfallenden Hydroxyde dunkler gefärbt als bei dem Originalverfahren, sie sind auch voluminöser. Deshalb hat die Zugabe der Säure, 3 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder 1,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 2 cm<sup>3</sup> HCl, zwecks Auflösung des Niederschlages nach ungefähr 15 min behutsam zu erfolgen. Nach Überführung der entsprechend dem ausgeschiedenen Jod mehr oder weniger braun gefärbten Lösung in einen 300-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyer-Kolben wird die jodometrische Bestimmung in üblicher Weise durchgeführt. Das nach 1 min bei zunächst beendeter Titration auftretende Nachbläuen der Lösung, das auf verzögter Jodidoxydation beruht, entfernt man mit Thiosulfat. Späteres Nachbläuen, das wahrscheinlich auf katalytischer Übertragung des Luftsauerstoffes durch Mangan beruht, bleibt unberücksichtigt.

### Reagenzien.

#### 1. Bromlösung.

3 g KBrO<sub>3</sub>, 20 g NaBrO<sub>3</sub> und 25 cm<sup>3</sup> 25%ige HCl in H<sub>2</sub>O zu 100 cm<sup>3</sup> gelöst.<sup>2)</sup>

#### 2. Natriumsalicylatlösung.

10 g Salicylsäure, 20 cm<sup>3</sup> 15%ige Natronlauge in H<sub>2</sub>O zu 100 cm<sup>3</sup> gelöst.

#### 3. Manganochloridlösung.

100 g MnCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (eisenfrei!) + 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gelöst.

#### 4. Kaliumjodidhaltige Natronlauge.

100 g NaOH, in rotulis (NO<sub>2</sub>-frei!) + 200 g H<sub>2</sub>O gelöst.  
Dann + 60 g KJ (NO<sub>2</sub>-frei!).

#### 5. Phosphorsäure.

sirupöse, 89%ig (bei Gegenwart von Eisen unbedingt erforderlich!) oder  
Schwefelsäure, konz. oder  
Salzsäure, 25%ig.

#### 6. Natriumthiosulfatlösung,

wäßrig, entsprechend 0,05 mg O<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>.

1,5519 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O werden in H<sub>2</sub>O gelöst; + 1 cm<sup>3</sup> 20%ige NaOH, damit der Einfluß des CO<sub>2</sub> der Luft ausgeschaltet wird. Vgl. Hahn und Windisch (1922); + 10 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol (Winkler, 1931), damit das Wachstum von Bakterien unmöglich gemacht wird. Vgl. Schulek (1926); + H<sub>2</sub>O zu 1000-cm<sup>3</sup> Lösung.

#### 7. Stärkelösung,

wäßrig. Ungefähr 0,1 g lösliche Stärke + 100 cm<sup>3</sup> heißes H<sub>2</sub>O + ungefähr 0,5 g Benzoesäure oder 1 cm<sup>3</sup> 40%iges Formalin (zwecks Sterilisation).

Es werden ausschließlich Präparate pro analysi verwandt, soweit sie im Handel erhältlich sind. Sie sind auf Reinheit zu prüfen. Die Lösungen 2, 3 und 4 werden besonders auf NO<sub>2</sub> und Fe<sup>++</sup> untersucht, indem je 1 cm<sup>3</sup> mit 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O verdünnt wird und dazu 1 cm<sup>3</sup> Stärkelösung, so-

<sup>2)</sup> Es bedarf der Richtigstellung einer Angabe von Wereschtschagin (1931), die in einzelnen Laboratorien zu unmöglichem O<sub>2</sub>-Werten von mehr als 300% geführt hat. Braucht man zum Ansetzen des Bromreagens schwächere Säure, als angegeben, so verbleibt darin ein Teil Bromid, das erst später beim Auflösen der Hydroxyde durch die starke Säure zersetzt wird. Dadurch gelangt wiederum O<sub>2</sub> in das Wasser. Der Autor schreibt von „25 cm<sup>3</sup> 25%iger (25 cm<sup>3</sup> konz. HCl + 75 cm<sup>3</sup> Aqua dest.) Salzsäure“. HCl kann in Lösung bekanntlich niemals 100%ig sein, und die nichtrauchende, konzentrierte Salzsäure des Handels ist i. allg. 25%ig.

dann 3 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro analysi gegeben werden. Die Säure ist vorher ebenfalls auf NO<sub>2</sub> zu prüfen. Nach 3 h darf noch keine Blaufärbung eintreten.

Die Titerstellung der Thiosulfatlösung erfolgt zweckmäßig mit Kaliumdichromat, mit Kaliumbijodat (von Than, 1877) oder mit Kaliumbromat (Kolthoff, 1928). Die alte K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Methode von Zulkowsky (1868) ist immer noch gut und einfach in der Ausführung, wie sie Bruhns (1906) vorgeschlagen hat.

2,4517 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, das durch Umkristallisieren von dem in der käuflichen Substanz vielleicht vorhandenen Kaliumsulfat usw. befreit wurde, bringt man mit H<sub>2</sub>O zu 1000 cm<sup>3</sup> Lösung. 2,0 cm<sup>3</sup> davon werden in einem 100 cm<sup>3</sup> fassenden, enghalsigen Rundkolben (Meßkolben) mit 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O verdünnt. Etwa 0,2 g KJ und 1 cm<sup>3</sup> konz. HCl werden zugesetzt; dann wird umgeschüttelt und der Kolben mit dem Glasstopfen verschlossen. 20 bis 30 min später erfolgt die Titration mit der Thiosulfatlösung, deren Titer ermittelt werden soll. 16,0 cm<sup>3</sup> werden zur jodometrischen Bestimmung verbraucht, wenn 1 cm<sup>3</sup> der Thiosulfatlösung 0,05 mg O<sub>2</sub> entspricht. Der Umschlag tritt ein von Blau nach nahezu Farblos. Die hellgrüne Farbe der bei der Titration entstehenden Chromerverbindung ist in der herrschenden Verdünnung kaum zu erkennen und stört unbedingt nicht.

Enthält das zu untersuchende Wasser schätzungsweise mehr als 6 mg O<sub>2</sub>, so arbeitet man mit folgender Thiosulfatlösung: 3,1037 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O zu 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-Lösung, wovon 1 cm<sup>3</sup> 0,10 mg O<sub>2</sub> entspricht.

Das Alsterbergsche Bromierungsverfahren ist weitverbreitet im Gebrauch und hat sich vielfach bewährt. Maucha (1932) betont allerdings, daß eine größere Menge organischer Stoffe durch freies Brom in der gewählten Verdünnung unvollkommen oxydiert wird im Gegensatz zu freiem Chlor, das im Chlorkalkverfahren von Winkler (1915; 1916) Verwendung findet. Meine Beobachtungen können diese Ansicht unterstützen. Bei stark verunreinigten Wässern, z. B. Abwässern, ergibt das Bromierungsverfahren falsche Werte. Es reicht jedoch für die meisten Belange aus, worauf im Gegensatz zu Pilcat (1935) ausdrücklich hingewiesen wird.

Die im folgenden beschriebenen Korrektionswerte müssen unbedingt berücksichtigt werden bei hydrobiologischen Studien an sehr sauerstoffarmen bzw. O<sub>2</sub>-freien Wässern<sup>3)</sup>, vor allem auch bei bakteriologischen Untersuchungen mikroaerober bzw. anaerober Lösungen.

### Fehlerquellen.

#### Korrektionswert $\alpha$ .

Ist eine sehr große Menge reduzierend wirkenden organischen Materials im Wasser vorhanden, so ist das zugesetzte Brom innerhalb 24 h nicht fähig, eine ausreichende Oxydation herbeizuführen. Die O<sub>2</sub>-Werte sind stets um einige Prozent zu klein, wenn auch der Fehler verringert wird gegenüber dem Originalverfahren von Winkler. Alsterberg (1926) hat selbst darauf hingewiesen.

Organische Substanzen üben außerdem eine sorptive Wirkung aus. Das zeigte sich in auffallender Weise bei meinen Untersuchungen der smäländischen Humusgewässer in Schweden. Die epilimnischen Wässer ergaben mit der Alsterbergschen Bromierungsmethode bedeutend höhere O<sub>2</sub>-Konzentrationen von teilweise 0,5 mg O<sub>2</sub> pro 1 als mit dem Originalverfahren. Dies war deshalb erstaunlich, weil die Wässer anderseits nur eine geringe O<sub>2</sub>-Zehrung verursachten. Es war nicht einzusehen, warum die organischen Substanzen mit molekularem Sauerstoff fast gar nicht, mit Manganhydroxyd oder Jod aber merklich in Reaktion

<sup>3)</sup> Vgl. Alsterberg, 1922; Grote, 1934.

traten. Der durch Adsorption des Jods an die organischen Stoffe entstehende Fehler fiel bei diesen Versuchen weg, und der Mangangehalt des Wassers war gering. Das Brom wird jedoch ebenfalls von den organischen Stoffen adsorbiert, wahrscheinlich bilden sich auch festere Verbindungen unbekannter Natur. Das Natriumsalicylat vermag das Brom daraus nicht zu befreien, wohl aber die später zugesetzte Säure. Auf diese Weise wird dann ein Teil des Jodids oxydiert.

Für den durch organische Substanzen entstehenden Fehler, der nach dem Gesagten Plus- und Minuswerte annehmen kann, ist eine Korrektur  $\alpha$  anzubringen. Die Größe  $\alpha$  ist nicht genau bestimmbar. Ungefähr könnte man sie in Vergleichsproben ermitteln. Dabei ist eine solche Arbeitsweise für die Praxis viel zu umständlich. Infolgedessen ist das Bromierungsverfahren für genaue  $O_2$ -Untersuchungen von übermäßig mit organischem Material angereicherten Wässern nicht brauchbar.

#### Korrektionswert $\beta$ .

Enthält das Wasser Mangano-Ionen, so werden sie durch die Bromierung in dreiwertige Ionen übergeführt. Sie üben als solche, genau wie die durch  $O_2$  aus dem Mangano-hydroxyd erzeugten, ihren oxydierenden Einfluß auf das Jodid aus. Die  $O_2$ -Konzentration erscheint also zu hoch. Die genaue Beziehung ergibt sich aus den zugehörigen Formeln, aus welchen hervorgeht, daß 4 Mn einem Molekül Sauerstoff entsprechen, d. h. 1 mg Mn  $\rightarrow$  0,146 mg  $O_2$ . Ich fand z. B. in der Tiefe des Sager Meeres in Oldenburg 0,38 mg  $O_2$  pro 1. Bei Berücksichtigung des Mn-Gehaltes von 0,62 mg/l bleibt eine  $O_2$ -Konzentration von 0,29 mg/l. Ebenso fand ich in 11 m Tiefe des Hertasees auf Rügen 0,35 mg  $O_2$  pro 1. Für den Mangangehalt von 0,85 mg/l müssen 0,12 mg  $O_2$  in Abzug gebracht werden, so daß ein Rest von 0,23 mg  $O_2$  bestehen bleibt. Auch dieser Wert bedarf noch der Korrektur, wie unten gezeigt wird. In gleicher Hinsicht sind alle von Limnologen in Tiefenwässern, auch in manchen Oberflächenwässern der Seen und Teiche gefundenen  $O_2$ -Werte zu überprüfen. Der im Hypolimnion der Seen nach der Tiefe hin beobachtete geringe Anstieg des Sauerstoffgehaltes kann sehr wohl durch vom Sediment aus bewirkte Mangananreicherung vorgetäuscht sein. Dies müßte berücksichtigt werden, bevor auf Grund der ermittelten  $O_2$ -Konzentrationen geschlossen werden kann, daß  $O_2$ -reicheres Wasser vom Epilimnion durch Strömungen in die Tiefe gelangt ist. Schon Müller (1934) hat kurz auf die bei der Alsterbergschen Bromierungsmethode durch Mangan hervorgerufenen Fehler aufmerksam gemacht. Sie treten bei dem Originalverfahren von Winkler nicht auf, obgleich die dem Wasser eigenen Mangano-Ionen auch hier mit dem molekular gelösten Sauerstoff reagieren. Die Manganverbindungen entstehen äquivalent der vorhandenen  $O_2$ -Menge. Die von vornherein im Wasser befindlichen Mangani-Ionen stören auch in diesem Falle.

Im Alsterbergschen Bromierungsverfahren wird das zweiwertige Mangan vollständig in dreiwertiges verwandelt. Dadurch entsteht ein der vorhandenen Manganmenge äquivalenter Fehler. Die äquivalente  $O_2$ -Menge wird als Korrektionswert  $\beta$  bezeichnet. Der Mangangehalt des Wassers muß also zur Berechnung von  $\beta$  bekannt sein. Auf eine andere Möglichkeit wird noch eingegangen werden.

#### Korrektionswert $\gamma$ .

Damit wird diejenige Sauerstoffmenge bezeichnet, die im Wasser durch das gelöste Brom erzeugt wird. Brom bildet bekanntlich mit Wasser HBr und unterbromige Säure, welche sehr leicht, besonders bei Einwirkung des Lichtes, in HBr und O zerfällt. Durch die HBr des Alster-

bergschen Bromreagens wird dieser Zerfall im Sinne des Massenwirkungsgesetzes  $\frac{[HBr] \cdot [O]}{[HOB_r]} = k$  weitgehend zuungunsten des Sauerstoffes zurückgedrängt. Bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration wird das Gleichgewicht des Vorganges gemäß der gebildeten Menge HOB<sub>r</sub> erreicht. Das Natriumsalicylat bewirkt die Bildung von Tribromsalicylsäure. Der gebildete Sauerstoff bleibt unverändert bestehen. Da das Bromreagens nicht immer quantitativ die gleiche Zusammensetzung hat, ist die entstehende  $O_2$ -Menge nicht in jedem Falle genau dieselbe. Sie weist Schwankungen bis 30 % ihres Wertes auf. Auch die wechselnde Menge reduzierender Substanzen des Wassers ist dafür bedeutsam.

Bei Verwendung von ungefähr 100 cm<sup>3</sup> Wasser, 0,5 cm<sup>3</sup> Bromreagens und 0,5 cm<sup>3</sup> Salicylatlösung wurde in zahlreichen, im Laboratorium durchgeführten Kontrollversuchen mit gut durchgelüftetem, bei Zimmertemperatur  $O_2$ -gesättigtem Aqua dest., mit abgekochtem und unter  $O_2$ -Abschluß abgekühltem Aqua dest., außerdem mit  $H_2$ -durchströmtem, sehr  $O_2$ -armem Aqua dest. ein durchschnittlicher Wert von — 0,13 mg  $O_2$  pro 1 für den Korrektionswert  $\gamma$  ermittelt. Derselbe Fehler ergab sich in vielen Bestimmungen des  $O_2$ -Gehaltes natürlicher Wässer. Neben der Bromlösung ist in geringem Maße auch die Natriumsalicyatlösung auf Grund ihres molekular gelösten Sauerstoffes an dem Fehler beteiligt.

#### Korrektionswert $\delta$ .

Hierbei handelt es sich um den  $O_2$ -Gehalt der Winklerschen Reagenzien, des MnCl<sub>2</sub> und der KJ-haltigen NaOH. Nach Winkler (vgl. Maucha, 1932) sind für 1,0 cm<sup>3</sup> Reagenzienmenge 0,004 mg  $O_2$  zu berücksichtigen. Nach Umrechnung des Titrationsergebnisses auf mg  $O_2$  pro 1 ist also der Korrektionswert  $\delta$  = — 0,04 mg  $O_2$  pro 1.

Die drei Korrektionswerte  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  sind Minusbeträge und als solche von dem erhaltenen  $O_2$ -Wert in mg/l abzuziehen.

#### 4. Das Bromierungsverfahren mit Differenzbestimmung (Brom-Differenzverfahren).

Die drei Korrektionswerte  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  können, wie gezeigt worden ist, errechnet werden. Ein sehr einfacher Weg, diese Fehler zu ermitteln und auszuscheiden, ist die Differenzbestimmung, die nur den Nachteil hat, daß zwei Flaschen mit demselben Wasser gefüllt werden müssen. Man arbeitet folgendermaßen:

Zwei 100-cm<sup>3</sup>-Flaschen werden vorschriftsmäßig mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt. Beide Proben werden bromiert mit 0,5 cm<sup>3</sup> Bromlösung. 24 h später werden ebenfalls beide mit 0,5 cm<sup>3</sup> Salicylatlösung versetzt. Die eine Probe wird 15 min danach wie gewöhnlich nach Winkler weiterbehandelt, die zweite bleibt zunächst unberührt. Schließlich gibt man in die letztere 2 Kristalle KJ und, ebenso wie in die erste Flasche, 3 cm<sup>3</sup> sirupöse H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Die Titrationen mit Thiosulfat werden getrennt durchgeführt. Die Differenz der beiden Titrationsergebnisse gibt nach Umrechnung den  $O_2$ -Gehalt des Wassers an. Dieses Verfahren hat sich bei meinen Arbeiten sehr gut bewährt, wenn nicht eine besonders große Menge organischer Stoffe vorhanden war.

Die Ausschaltung der Fehler kommt beim Bromierungsverfahren mit Differenzbestimmung folgendermaßen zustande. Der tatsächliche  $O_2$ -Gehalt soll mit a bezeichnet werden.

$$a + (\beta + \gamma + \delta) - (\beta + \gamma + \delta) = a \text{ mg/l}$$

$$\text{z. B. } 1,67 + (0,22 + 0,13 + 0,04) - (0,22 + 0,13 + 0,04) = a \text{ mg/l.}$$

Bei dieser Untersuchung des Krebssees in Lauenburg wurden also mit dem *Alsterbergschen* Verfahren  $1,67 + 0,22 + 0,13 + 0,04 = 2,06$  mg O<sub>2</sub> pro 1 gefunden. Der wirkliche O<sub>2</sub>-Gehalt, der bei Anwendung der Brom-Differenzmethode erhalten worden wäre, betrug 1,67 mg O<sub>2</sub> pro 1. Eine Korrektion von rund 0,4 mg O<sub>2</sub> pro 1 war demnach erforderlich. Ein derartig hoher Betrag ist wohl in den meisten Fällen wert, berücksichtigt zu werden. Bei der Umrechnung der Titrationsergebnisse in mg O<sub>2</sub> pro 1 sind von der Größe des Flaschenvolumens 0,5 cm<sup>3</sup> für Brom, 0,5 cm<sup>3</sup> für Salicylat, 0,5 cm<sup>3</sup> für MnCl<sub>2</sub> und 0,5 cm<sup>3</sup> für KJ + NaOH, insgesamt 2,0 cm<sup>3</sup> in Abzug zu bringen.

Das von *Winkler* (1904) angegebene Korrektionsverfahren mit Benutzung von volumetrischer Jodlösung (vgl. *Maucha*, 1932), für welches sich *Müller* (1933) einsetzt, leistet nicht dieselben Dienste wie die Brom-Differenzmethode. Der Wirkungsbereich des Mangans kann dabei nicht übersehen werden, da die Menge seines zweiwertigen Anteiles unbekannt bleibt. Außerdem ist es nachteilig, daß die Korrektionstitration unmittelbar an Ort und Stelle durchgeführt werden muß.

Das Azidverfahren von *Alsterberg* (1925), welches ausschließlich den durch NO<sub>2</sub> hervorgerufenen Fehler verhindert, hat keine allgemeine praktische Bedeutung.

Die Anwendung des Brom-Differenzverfahrens empfiehlt sich für die O<sub>2</sub>-Bestimmung aller Wässer, die Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> oder SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dazu eine mäßige Menge organischer Substanzen enthalten. Wird in diesen Fällen das *Alsterbergsche* Bromierungsverfahren in seiner eigentlichen Form benutzt, so ist die Mangankonzentration festzustellen, z. B. colorimetrisch nach Überführung in Permanganat, und die Korrektionswerte  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  sind in die Berechnung des O<sub>2</sub>-Wertes einzubeziehen.

## 5. Das Carbonatverfahren.

Dieses ist sehr zweckmäßig in allen Fällen, in denen die Sauerstoffbestimmung der Wasserprobe an Ort und Stelle und die endgültige Bestimmung erst nach Wochen oder Monaten durchgeführt werden soll, für O<sub>2</sub>-Bestimmungen also auf Expeditionen, für Untersuchungen von Gebirgwässern, wobei das Gepäck möglichst leicht gehalten werden muß, und auch für die meisten industriellen Belange.

*L. W. Winkler* (1914) führte seine etwas unständliche (vgl. *Maucha*, 1932) Kohlensäuremethode als Korrektionsverfahren für O<sub>2</sub>-Bestimmungen von Wässern ein, die mit organischen Stoffen beladen sind. Nach der Vorschrift des Autors wird der Sauerstoff, wie im Originalverfahren, am Ort der Probeentnahme als Manganhydroxyd festgelegt. Im Laboratorium werden die Hydroxyde mit Kohlendioxyd, das in die Flasche geleitet wird, in die entsprechenden Carbonate übergeführt. Dann wird filtriert — ein Wattebausch genügt —, der Niederschlag in Säure gelöst und iodometrisch weitergearbeitet.

In eine geeigneter Form wurde die Methode durch *Bruhns* (1915/1916) gebracht, der, bevor er Kenntnis von der Veröffentlichung *Winklers* hatte, im wesentlichen das Prinzip verfolgte, die Titration mit Thiosulfat unmittelbar in der Flasche vorzunehmen, in welcher die Fällung erfolgt war, damit auf diese Weise die Jodverdunstung unterbunden würde, welche bei Überführung der Jodlösung in einen Kolben eintritt. *Bruhns* gibt nach dem Absetzen der Hydroxyde 3 g kristallisiertes Kaliumbicarbonat in das Probenfläschchen und bringt das Salz nach dem luftblasenfreien Aufsetzen des Glasstopfens durch starkes Schütteln in Lösung. Die gebildeten feinkörnigen Carbonate setzen sich rasch ab. Die darüberstehende Flüssigkeit wird durch ein Wattefilterrohr abgesogen, dann mehrmals nachgewaschen und der Wattepropfen in die Flasche geblasen.

Die weitere Arbeitsweise unterscheidet sich nicht von derjenigen *Winklers*. Die von *Bruhns* angegebene Genauigkeit seiner Methode ist mehr oder weniger einzuschränken, denn der Autor benutzte eine verhältnismäßig konzentrierte Titrierlösung von  $1/10$  Normalität.

Bei Überprüfung der *Bruhnsschen* Methode erhielt ich stets zu hohe Werte. Der Fehler betrug durchschnittlich  $+0,15$  mg O<sub>2</sub> pro 1. Es ist durchaus einleuchtend, daß mit den Kristallen eine Spur atmosphärischer O<sub>2</sub> in die Wasserprobe gebracht wird, welcher auf das Manganhydroxyd noch einwirken kann, bevor die Carbonatbildung quantitativ erreicht ist.

Zur Vermeidung dieses Fehlers mußte möglichst eine gesättigte Salzlösung verwandt werden. Das Kaliumbicarbonat ist jedoch zu schwer löslich. Nach *Landolt-Börnsteins* Tabellen beträgt die Löslichkeit des KHCO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O bei 15° 30,4:100. NaHCO<sub>3</sub> ist noch weniger löslich. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aber löst sich in H<sub>2</sub>O bei 15° im Verhältnis 66,6:100. Durch Auflösung von Ammoncarbonat pro analysi in erwärmtem Aqua dest. stellte ich mir eine 38%ige Lösung her, welche bei Zimmertemperatur fast gesättigt ist und auch bei 10° keine Kristalle ausfallen läßt. Das im Handel erhältliche Salz stellt ein Gemisch von Ammonbicarbonat und Ammoniumcarbamatin dar. Das letztere wird beim Erhitzen der wäßrigen Lösung auf ungefähr 60° in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgewandelt. 4 cm<sup>3</sup> der Bicarbonat-Carbonat-Lösung bringen die Manganhydroxyde ausgezeichnet zur Fällung, wobei beim Einwirken der Natronlauge auf die NH<sub>4</sub>-Verbindungen keine Komplikationen eintreten. Das Bicarbonat reagens enthält stets freies Ammoniak und treibt dadurch den in der gesättigten Lösung etwa noch vorhandenen Sauerstoff vollständig heraus. In zahlreichen Versuchen wurde bei Benutzung von O<sub>2</sub>-armem oder -reichem Aqua dest. i. allg. genau dasselbe Ergebnis wie bei dem Originalverfahren von *Winkler* erhalten. Die größte Abweichung betrug  $\pm 0,02$  mg O<sub>2</sub> pro 1.

Die Trennung der Mangancarbonate von der übrigen Flüssigkeit erfolgt in der Art, wie sie *Bruhns* (1921) angegeben hat, durch Absaugen mit Hilfe einer Pipette, die zum Schluß mit der Zunge verschlossen wird oder (1915) durch Watterohrfiltration. Als sehr einfach und bequem hat sich bei meinen Arbeiten die Filtration durch Cellafilter unter Benutzung des „Neuen Stefi“ erwiesen (Ohle, 1936). Die O<sub>2</sub>-Bestimmung nach der Carbonatmethode verläuft folgendermaßen:

Die vorschriftsmäßig in eine etwa 150 cm<sup>3</sup> fassende Flasche gefüllte Wasserprobe wird sofort mit 0,5 cm<sup>3</sup> MnCl<sub>2</sub> und 0,5 cm<sup>3</sup> NaOH versetzt, mit dem Glasstöpsel verschlossen und umgeschüttelt. Nach etwa 5 min hat sich der Niederschlag abgesetzt; man gibt 4 cm<sup>3</sup> Carbonat reagens in die Flasche, verschließt sie und schüttelt um. Damit ist der elementar gelöste O<sub>2</sub> fixiert, und das außerdem entstandene MnCO<sub>3</sub> ist gegen atmosphärischen O<sub>2</sub> unempfindlich. Schon *Rose* (1838) hat diese Stabilität des Mangancarbonates nachgewiesen. Es würde keine Rolle spielen, wenn sich der Stöpsel der Flasche lösen würde; auch die Diffusion der Luft durch den Schliff des Flaschenhalses ist bedeutungslos.

Die weitere Verarbeitung erfolgt nach Möglichkeit im Laboratorium. Die einzelnen Proben werden mit Hilfe des „Neuen Stefi“ durch grobe Cellafilter (0,5—3  $\mu$ ) filtriert. Bei Vakuumanschluß ist die Filtration nach 2 min beendet. Es wird sorgfältig mit 4%iger Lösung von Ammonbicarbonat nachgewaschen. Das Filterplättchen wird, nachdem der Oberteil des Filtrationsapparates abgenommen ist, mit einer Flachpinzette zusammengefaltet und in die Probeflasche geworfen, in welcher die Fällung durchgeführt worden war. Die geringe, vielleicht am Oberteil haftende Menge Carbonat wird mit 10—15 cm<sup>3</sup> der

4%igen Bicarbonatlösung ebenfalls in die Flasche gespült. Durch 5 cm<sup>3</sup> sirupöse H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, die man unter Drehen der Flasche an den Wandungen herunterfließen läßt, werden die Carbonate in Phosphate umgewandelt. Wenn kein Eisen vorhanden ist, können 3 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 4 cm<sup>3</sup> konz. HCl benutzt werden. Etwa 0,2 g kristallisiertes KJ wird in die Flasche gegeben und das in Freiheit gesetzte Jod durch Titration mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt. Enthielt die Wasserprobe eine große Menge O<sub>2</sub>, so wird das Filterplättchen zunächst blau gefärbt. Die Entfärbung erfolgt am Ende der Filtration sehr schnell, und es entsteht auf diese Weise kein Fehler.

### Reagenzien.

1. Manganochloridlösung.  
(vgl. Brom-Differenzverfahren).
  2. Natronlauge.  
100 g NaOH in rotulis (NO<sub>2</sub>-frei!) + 200 g H<sub>2</sub>O.
  3. Bicarbonatlösung.  
70 g Ammoncarbonat pro analysi werden in 185 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, das auf 70° erwärmt wird, gelöst.
  4. Kaliumjodid,  
pro analysi (NO<sub>2</sub>-frei!), in Kristallen.
  5. Phosphorsäure
  6. Natriumthiosulfatlösung
  7. Stärkelösung
- } vgl. Brom-Differenzverfahren

Die „Cella-Filtration“ kann mit dem „Neuen Stefi“ auch feldmäßig erfolgen, indem man eine kleine Nutschenflasche, deren Saugstutzen einen Hahn besitzt, durch Ansaugen mit dem Munde unter ausreichenden Unterdruck setzt. Für die Feldanalyse eignet sich ebenfalls die Wattefiltration von Winkler (1914) bzw. Bruhns (1915).

Die Filtration an Ort und Stelle empfiehlt sich für die schon genannten Zwecke, wenn das mitgeführte Gepäck zwangsläufig sehr klein gehalten werden muß. Zweckmäßig verfährt man dann auch folgendermaßen:

Die Mangancarbonate werden durch Zusatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Lösung gebracht. Die Phosphatlösung wird dann mit geringer Menge H<sub>2</sub>O in kleinere Glasstöpselflaschen (Sicherungsklammer!) von etwa 25 cm<sup>3</sup> Volumen überführt. Das Reisegepäck wird so bedeutend verkleinert. Die jodometrische Titration kann beliebig lange Zeit später geschehen.

### Fehlerquellen.

Das dreiwertige Eisen bleibt wie bei dem Bromierungsverfahren ohne Wirkung auf das Jod, sofern die Ansäuerung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erfolgt. Möglichst wird diese Säure stets angewandt. Ferroionen aber bedeuten für die Carbonatmethode in gleicher Weise wie für das Winklersche Originalverfahren eine erhebliche Fehlerquelle. Der reduzierende Einfluß von Ferrosulfat auf Jod bzw. Mn(OH)<sub>3</sub> kann durch folgende, aus zahlreichen Ergebnissen ausgewählte Zahlen belegt werden, hinter denen in Klammern die errechneten Werte stehen; 1 mg Fe pro 1 verursacht einen Minusbetrag von 0,143 mg O<sub>2</sub> pro 1.

Das benutzte Wasser enthielt 8,04 mg O<sub>2</sub> pro 1. Bei Anwesenheit von 10 mg Fe<sup>2+</sup> pro 1 wurden nur 6,65 mg O<sub>2</sub> gefunden, d. h. 1,41 (1,43) mg/l zu wenig. Für das 20 mg Fe<sup>2+</sup> pro 1 enthaltende Wasser wurden nur 5,92 mg O<sub>2</sub> pro 1 ermittelt, d. h. 2,82 (2,86) zu wenig. Das Wasser von 40 mg Fe<sup>2+</sup>-Gehalt pro 1 ergab einen Fehlbetrag von 5,65 (5,72) mg O<sub>2</sub> pro 1.

Aus diesen Daten geht hervor, daß aus der Fe<sup>2+</sup>-Konzentration unmittelbar der dadurch verursachte Fehler in mg O<sub>2</sub> pro 1 errechnet werden kann. Die Bestimmung der Ferro-Ionen kann colorimetrisch als Sulfid oder ebenfalls durch Farbenvergleich mit Ferricyankalium, besonders gut aber colorimetrisch mit  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dipyridyl (Müller, 1933) erfolgen.

Auch das im geschöpften Wasser enthaltene dreiwertige Mangan verursacht einen Fehler durch Jodidoxydation. Es findet sich höchst selten in hierfür bedeutsamen Mengen in natürlichen Wässern. Mangano-Ionen haben keinerlei Einfluß auf diese Art der O<sub>2</sub>-Bestimmung. Organische Substanzen, Nitrite, Sulfite, H<sub>2</sub>S und andere reduzierend wirkende Stoffe vermögen auf das Manganhydroxyd gar nicht oder nur bei hohen Konzentrationen einzuwirken, da das Mangan sogleich durch Zugabe des Bicarbonates in Carbonat umgewandelt wird.

Für den O<sub>2</sub>-Gehalt der Winklerschen Reagenzien ist auch bei dieser Methode ein Verbesserungswert von —0,04 mg O<sub>2</sub> pro 1 anzubringen. Von dem Wert des Flaschenvolumens sind 0,5 cm<sup>3</sup> für MnCl<sub>2</sub> und 0,5 cm<sup>3</sup> für NaOH, insgesamt 1,0 cm<sup>3</sup> bei der Rechnung der Ergebnisse zu subtrahieren.

### 6. Das Chlor-Differenzverfahren.

Winkler (1915) schlägt vor, die reduzierenden Stoffe mit Hypochlorit unschädlich zu machen und den Rest desselben mit Kaliumrhodanid in Salzsäure umzubilden. Dieses Verfahren hat gegenüber der Bromierungsmethode den Vorteil, daß die organischen Stoffe durch Chlor bedeutend schneller und vollkommener oxydiert werden als durch Brom. Am Ort der Entnahme wird die Probe mit Chlorkalklösung und 50%iger Schwefelsäure versetzt (vgl. die folgenden Angaben zu dem ausgearbeiteten Chlor-Differenzverfahren). Schon nach 10 min wird die Rhodanidlösung zugegeben. Nach weiterer Wartezeit von 10 min verfährt man wie in der Originalmethode von Winkler.

Die Überführung der restlichen unterchlorigen Säure, welche von dem Chlorkalkreagens in Lösung verbleibt, in Salzsäure erübrigt sich nach Winkler (1916), wenn man eine Parallelprobe ansetzt und darin die OCl<sup>-</sup>-Konzentration jodometrisch ermittelt. Man subtrahiert den dabei erhaltenen Wert von demjenigen, der sich bei der Titration der eigentlichen Wasserprobe ergibt. Damit die beiden Zahlen vergleichbar sind, hat man in die zwei Flaschen quantitativ die gleiche Menge Chlorkalklösung zu geben. Dadurch aber wird das feldmäßige Arbeiten recht umständlich. Grundsätzlich ist der Gebrauch von empfindlichen Pipetten und ihre genaue Ablesung an Ort und Stelle der Probenentnahme möglichst zu vermeiden. In dem vorliegenden Falle würde eine falsche Zugabe von  $1/20$  cm<sup>3</sup> Chlorkalklösung bereits einen Fehler von mehr als 0,5 mg O<sub>2</sub> pro 1 ausmachen. Zweckmäßiger ist es daher, auch hier Rhodanid zu verwenden. Dann hat man außerdem den Vorteil, daß die übrigen möglichen Fehler ausgeschaltet werden.

Das Chlorkalkverfahren mit Rhodanid und Differenzbestimmung (Chlor-Differenzverfahren) wird für die O<sub>2</sub>-Bestimmung stark verunreinigter Wässer zu allgemeiner Verwendung vorgeschlagen. Folgender Arbeitsgang ist zweckmäßig:

Zwei 100-cm<sup>3</sup>-Flaschen werden vorschriftsmäßig mit dem Wasser gefüllt und sogleich mit 0,5 cm<sup>3</sup> Chlorkalklösung sowie 0,5 cm<sup>3</sup> 50%iger Schwefelsäure versetzt. Nach 10 min, bei außergewöhnlich stark verschmutzten Wässern nach 30 min, werden 2 cm<sup>3</sup> Rhodanidlösung zugegeben. 10 min später kann man schon mit der weiteren Verarbeitung der Proben beginnen. Die eine von ihnen erhält 0,5 cm<sup>3</sup> MnSO<sub>4</sub>-Lösung und 0,5 cm<sup>3</sup> KJ + NaOH, sodann nach dem Absetzen des Hydroxydiederschlags 3 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure zugesetzt. In die zweite Flasche gibt man zwei Kristalle KJ und ebenfalls 3 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Beide Proben werden in Erlenmeyer-Kolben mit Thiosulfat titriert. Die Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter entspricht ohne jegliche Einschränkung dem tatsächlichen O<sub>2</sub>-Gehalt des Wassers.

## Reagenzien.

- Chlorkalklösung. 1 g käuflicher Chlorkalk (von 30—35 % wirksamem Cl-Gehalt) wird mit konzentrierter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung im Mörser zerrieben. Insgesamt + (100 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  + 25 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Das Gemenge wird durch Watte filtriert.
  - Rhodanidlösung. 1 g KCNS + (200 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  + 50 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ).
  - Manganosulfatlösung. 100 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  + 200 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ .
  - Kaliumjodidhaltige Natronlauge
  - Phosphorsäure
  - Natriumthiosulfatlösung
  - Stärkelösung
  - Kaliumjodid kristallisiert, pro analysi,  $\text{NO}_2$ -frei!
- Vgl. das  
Bromsalicylsäureverfahren

Korrektionswert  $\delta$ .

Die verwendeten Lösungen von  $\text{MnSO}_4$ , KJ + NaOH,  $\text{CaClClO}$ , KCNS und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten eine geringe Menge Sauerstoff (Korrektionswert  $\delta$ ), der durch Manganhydroxyd festgelegt wird.

Sämtliche genannten Korrektionswerte kommen bei dem Chlor-Differenzverfahren nicht zur Geltung; denn die Fehler fallen weg durch die Differenzbestimmung ( $a = \text{mg O}_2 \text{ pro 1 l}$ ):

$$a + (\alpha + \beta + \gamma + \delta) - (\alpha + \beta + \gamma + \delta) = a$$

## Zusammenfassung.

Die Bestimmung des molekular gelösten Sauerstoffes in Wässern, welche sehr stark mit organischen Substanzen beladen sind und welche alle möglichen anderen reduzierenden oder mäßig oxydierenden Eigenschaften besitzen, ist ausschließlich mit dem Chlor-Differenzverfahren möglich. Die Korrektionswerte  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  fallen dabei gänzlich weg.

Ist in dem zu untersuchenden Wasser eine kleinere Menge organischer Substanzen vorhanden (und andere störende Bestandteile), so kann man zweckmäßig das Brom-Differenzverfahren anwenden. Vielfach reichen auch die eigentliche Alsterbergsche Bromierungsmethode oder das Chlorkalkverfahren mit Rhodanidlösung (Winkler) aus, sofern der durch Mangan bewirkte Fehler ( $\beta$ ) Berücksichtigung findet.

Soll der Sauerstoff an Ort und Stelle der Probenentnahme fixiert werden und die endgültige Bestimmung erst nach Wochen oder Monaten erfolgen, wählt man das Carbonatverfahren. Zur Fällung wird eine gesättigte Lösung des im Handel erhältlichen Ammoncarbonates empfohlen. Der durch Ferro-Ionen hervorgerufene Fehler ist in die Berechnung der Ergebnisse einzubeziehen.

Wenn das Gepäck sehr klein gehalten werden muß, wie z. B. auf Bergexpeditionen, kann ebenfalls das Carbonatverfahren angewandt werden. Die Carbonate werden mit Phosphorsäure in Lösung gebracht und mit Hilfe von wenig Aqua dest. in Glasstöpselflaschen von etwa 25 cm<sup>3</sup> Volumen überführt.

Entsprechend dem gewünschten Grad der Genauigkeit des  $\text{O}_2$ -Wertes trennt man den Carbonatniederschlag von der überstehenden Flüssigkeit mit Hilfe einer Pipette, mit einem Wattefilterrohr oder durch Cella-Filtration.

## Schrifttum.

- G. Alsterberg, Die respiratorischen Mechanismen der Tubificiden. Lunds Univers. Arsskrift. N. F. Avd. 2, 1 [1922]. — G. Alsterberg, Methoden zur Bestimmung von in Wasser gelöstem elementaren Sauerstoff bei Gegenwart von salpetriger Säure. Biochem. Z. 159, 36 [1925]. — G. Alsterberg, Die Winklersche Bestimmungsmethode für in Wasser gelösten, elementaren Sauerstoff sowie ihre Anwendung bei Anwesenheit oxydierbarer Substanzen, ebenda 170, 30/75 [1926]. — G. Bruhns, Z. anorg. allg. Chem. 49, 277 [1906]. — G. Bruhns, Zur Sauerstoffbestimmung nach L. W. Winkler, Chemiker-Ztg. 39, 845/48 [1915], 45/46, 71/73, 985/87, 1011/1013 [1916]. — G. Bruhns, Härtebestimmung im Wasser nach Wartha, diese Ztschr. 34, 279 [1921]. — A. Grote, Der Sauerstoffhaushalt des Seen. „Die Binnengewässer.“ (A. Thienemann) 14 [1934]. — Fr. L. Hahn und H. Windisch, Das Altern maßanalytischer Thiosulfatlösungen. Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3161/65 [1922]. — I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse. Berlin [1928]. — Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin (1894). — R. Maucha, Hydrochemische Methoden in der Limnologie. „Die Binnengewässer“ (A. Thienemann) 12 [1932]. — H. Müller, Die Verwendung von  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dipyridyl zur Bestimmung von Ferro- und Gesamteisenen in natürlichen Wässern, Mikrochemie 12, 307/14 [1933]. — H. Müller, Limnologische Feldmethoden, Intern. Rev. ges. Hydrob. u. Hydrogr. 28, 351/398 [1933]. — W. Ohle, Eine

## Fehlerquellen.

Korrektionswert  $\alpha$ .

Das Chlor-Differenzverfahren ist für die  $\text{O}_2$ -Bestimmung stark verschmutzter Wässer deshalb noch besser geeignet als die Brom-Differenzmethode, weil auch die organischen Stoffe vollkommen oxydiert werden und in keinem Falle störend wirken können. Der Korrektionswert  $\alpha$  (vgl. Brom-Differenzverfahren) fällt also hier weg.

Korrektionswert  $\beta$ .

Das Mangan liegt nach der Oxydation mit Chlor gänzlich in dreiwertigen Ionen vor und vergrößert damit die ausgeschiedene Jodmenge (Korrektionswert  $\beta$ ). Der Fehler wird durch die Vergleichsprüfung beseitigt.

Das Eisen, welches nach der Vorbehandlung ebenfalls nur aus Ferriionen bestehen kann, wird durch den Gebrauch von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  unschädlich gemacht.

Korrektionswert  $\gamma$ .

Die verdünnte Chlorkalklösung zersetzt sich sehr leicht, indem sie Chlorat bildet. Auf diese Weise vermag sie eine unkontrollierbare Jodausscheidung herbeizuführen. Das Reagens muß daher häufig frisch angesetzt werden. In einer Reihe von Kontrollversuchen zeigte sich, daß beim Versetzen von ungefähr 100 cm<sup>3</sup> Aqua dest. mit 0,5 cm<sup>3</sup> Chlorkalklösung, mit derselben Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der doppelten Menge Rhodanidlösung ein durchschnittlicher Fehler von + 0,05 mg  $\text{O}_2$  pro 1 auftritt (Korrektionswert  $\gamma$ ).

Selbstauslösevorrichtung zur Entnahme von bodennahen Wasserproben in Seen, Arch. Hydrob. **23**, 690/93 [1931]. — W. Ohle, Chemische und physikalische Untersuchungen norddeutscher Seen, ebenda **26**, 386/464, 584/658 [1934]. — W. Ohle, Zur Vervollkommenung der hydrochemischen Analyse I., diese Ztschr. **49**, 206/08 [1936]. — H. Pilwat, Ein Vergleich der Winklerschen und der Alsterbergschen Sauerstoffbestimmungsmethode in Bachwasser, Seewasser und einige Versuche mit destilliertem Wasser, diese Ztschr. **48**, 338 [1935]. Rose, Handb. analyt. Chem. T. 1, S. 63 [1838]. — E. Schulek, Über die Zersetzung der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung, Z. analyt. Chem. **68**, 387 [1926]. — C. von Than, ebenda **16**, 477 [1877] (vgl. Treadwell). — J. Tillmans, Prüfung und Beurteilung des Trinkwassers auf aggressives Verhalten gegen Hochbehälter und Leitungen, Chemiker-Ztg. **39**, 815

[1915]. — G. J. Wereschtschagin, Methoden der hydrochemischen Analyse in der limnologischen Praxis. Arbeiten der Standardisationskommission. Intern. Vereinigung für theoret. u. angew. Limnologie [1931]. — L. W. Winkler, Trink- und Brauchwasser, Lunge-Berl., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1, Berlin, 1904. — L. W. Winkler, Über die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes, Z. analyt. Chem. **53**, 668 [1914]. — L. W. Winkler, Über die Bestimmung des gelösten Sauerstoffes in verunreinigten Wässern, Z. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel **29**, 121 [1915]. — L. W. Winkler, Beiträge zur Wasseranalyse, II, diese Ztschr. **29**, 44 [1916]. — L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das chemische Laboratorium. Die chemische Analyse (W. Böttger) Stuttgart [1931]. — K. Zulkowsky, J. prakt. Chem. **103**, 351 [1868]. (Vgl. Treadwell). [A. 104.]

## Ein ultraviolettdurchlässiges Filter.

Von Dr. G. HEYNE und Dr. M. SCHÖN.

Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. Osram-Konzern.

(Eingeg. 22. August 1936.)

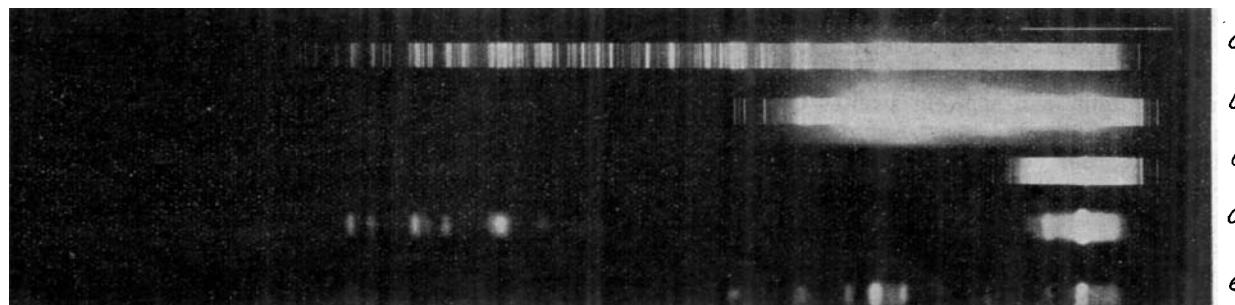
Vor einigen Jahren wurde von M. Pirani und einem von uns eine Arbeitsweise veröffentlicht<sup>1)</sup>, die es gestattete, die Wellenlängen des UV-Spektrums, die einen lumineszierenden Stoff zur Aussendung sichtbaren Lichtes erregten, festzustellen und ihre relative Wirksamkeit abzuschätzen. In ihrer bisherigen Form hat die Arbeitsweise den Nachteil, daß Spektrallinien im nahen UV, etwa 3600—4000 Å, unabgeschirmt die Träger-Glasplatte durchdringen und in der photographischen Schicht scharf abgebildet werden. Das störte die Feststellung schwächerer in diesem Gebiete erregter Lumineszenzen.

Bei der Suche nach geeigneten Lichtfiltern zeigte

Zur Herstellung einer Filterscheibe wird der sehr zähflüssige Lack in Toluol gelöst, mit der Lösung eine Glasscheibe bestrichen oder begossen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die noch klebrige Schicht bei etwa 160° gebrannt. Die Scheibe kann dann auf der anderen Seite mit dem zu untersuchenden Lumineszenzstoff belegt werden.

Die Lumineszenz des Durophenlackes ist schwach und kann bei stärkeren Lumineszenzstoffen vernachlässigt werden.

Natürlich arbeitet man bei Verwendung dieses Lackes nach dem Zweiplattenverfahren (a. a. O.).



sich, daß Durophenlack 218 V der Firma Dr. Kurt Albert G. m. b. H. Chemische Fabriken Wiesbaden-Biebrich<sup>2)</sup> für Ultraviolet (λ < 4000 Å) auch in dünnen Schichten vollkommen undurchlässig ist. Im Sichtbaren ist er durchlässig, von leicht gelblich-brauner Farbe. Die Durchlässigkeit nimmt gegen das rote Ende des Spektrums stetig zu. Dort und im nahen Infrarot ist er vollkommen durchlässig.

<sup>1)</sup> Z. techn. Physik, **14**, 31—32 [1933].

<sup>2)</sup> Für die Überlassung des Durophenlackes danken wir der Firma Dr. Kurt Albert G. m. b. H. auch an dieser Stelle.

Die beigefügten Spektrogramme zeigen die Wirkungsweise:

- Sn-Ag-Funke (kondens.) ohne Absorptionsschicht
- Sn-Ag-Funke (kondens.) durch Glasplatte
- Sn-Ag-Funke (kondens.) durch Glasplatte + Durophenplatte
- Sn-Ag-Funke (kondens.) Calciumwolframat auf lackierter Glasplatte
- Sn-Ag-Funke (kondens.) Zinksulfid auf lackierter Glasplatte.

[A. 107.]

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Berliner Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin und Technik E. V.

Aus dem Winter-Programm 1936/37: 6. November 1936, Prof. Dr. Wolfgang Heubner: „Allgemeine und medizinische Eindrücke aus den Vereinigten Staaten.“ Der Vortrag findet abends 8 Uhr im großen Hörsaal des Hygienischen Instituts der Universität statt.

### Prüfen und Messen.

Die VDI-Tagung „Prüfen und Messen“ findet vom 1. bis 2. Dezember 1936 in Berlin statt.

### Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik.

Die diesjährige Hauptversammlung findet vom 2. bis 4. Dezember in Berlin statt.

### Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

#### Schlesische Bezirksgruppe.

4. Mitgliederversammlung 1936, am 31. Oktober 1936, 17.15 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität in Breslau.

Vortrag Dr. B. Schulze, Staatl. Materialprüfungsamt Berlin: „Mikroskopische Untersuchungen an Papieren und Zellstoffen.“