

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. II¹⁾.

Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs.

Von Dr. WALDEMAR OHLE.

(Eingeg. 19. Juni 1936.)

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

Die gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bei der gasanalytischen Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes 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 Eigenschaften zu berücksichtigen. Zur Vermeidung der Analysefehler 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 *Alsterbergsche* 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 ebenso gut 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 Glasstöpselflaschen von etwas mehr als 100 cm³ 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 cm³ des Probenwassers nachlaufen läßt. Glasflaschen von gewöhn-

licher Form mit spitz zugeschliffenen Glasstöpseln 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 Glasstöpsel 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 cm³ Manganochloridlösung und 0,5 cm³ kaliumjodidhaltige Natronlauge. Der sich schnell absetzende Niederschlag von Mangano- 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 MnCl₂ und KJ + NaOH in wechselnden Einzelmengen von je 0,1 bis 0,5 cm³ auf einmal zugegeben wurden, fand ich durchgehend dieselben Werte. Man verwendet am besten dickwandige 1-cm³-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 O₂-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 O₂ 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 Mangano- 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-cm³-Flasche mit 0,5 cm³ 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-

¹⁾ 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 cm³ 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 *Winkler*-schen Reagenzien, also mit 0,5 cm³ MnCl₂ und 0,5 cm³ 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 cm³ H₃PO₄ oder 1,5 cm³ H₂SO₄ oder 2 cm³ 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-cm³-*Erlenmeyer*-Kolben wird die jodometrische Bestimmung in üblicher Weise durchgeführt. Das nach 1 min bei zunächst beendeter Titration auftretende Nachbläuen der Lösung, das auf verzögerter 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 KBrO₃, 20 g NaBrO₃ und 25 cm³ 25%ige HCl in H₂O zu 100 cm³ gelöst.²⁾
2. Natriumsalicylatlösung.
10 g Salicylsäure, 20 cm³ 15%ige Natronlauge in H₂O zu 100 cm³ gelöst.
3. Manganochloridlösung.
100 g MnCl₂ · 4 H₂O (eisenfrei!) + 200 cm³ H₂O gelöst.
4. Kaliumjodidhaltige Natronlauge.
100 g NaOH, in rotulis (NO₂-frei!) + 200 g H₂O gelöst.
Dann + 60 g KJ (NO₂-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 O₂/cm³.
1,5519 g Na₂S₂O₃ · 5 H₂O werden in H₂O gelöst; + 1 cm³ 20%ige NaOH, damit der Einfluß des CO₂ der Luft ausgeschaltet wird. Vgl. *Hahn* und *Windisch* (1922); + 10 cm³ Isobutylalkohol (*Winkler*, 1931), damit das Wachstum von Bakterien unmöglich gemacht wird. Vgl. *Schulek* (1926); + H₂O zu 1000-cm³ Lösung.
7. Stärkelösung,
wäßrig. Ungefähr 0,1 g lösliche Stärke + 100 cm³ heißes H₂O + ungefähr 0,5 g Benzoesäure oder 1 cm³ 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 NO₂ und Fe⁺⁺ untersucht, indem je 1 cm³ mit 100 cm³ H₂O verdünnt wird und dazu 1 cm³ Stärkelösung, so-

dann 3 cm³ konz. H₂SO₄ pro analysi gegeben werden. Die Säure ist vorher ebenfalls auf NO₂ zu prüfen. Nach 3 h darf noch keine Blaufärbung eintreten.

Die Titerstellung der Thiosulfatlösung erfolgt zweckmäßig mit Kaliumdichromat, mit Kaliumbijdod (*von Than*, 1877) oder mit Kaliumbromat (*Kolthoff*, 1928). Die alte K₂Cr₂O₇-Methode von *Zulkowsky* (1868) ist immer noch gut und einfach in der Ausführung, wie sie *Bruhns* (1906) vorgeschlagen hat.

2,4517 g K₂Cr₂O₇, das durch Umkristallisieren von dem in der käuflichen Substanz vielleicht vorhandenen Kaliumsulfat usw. befreit wurde, bringt man mit H₂O zu 1000 cm³ Lösung. 2,0 cm³ davon werden in einem 100 cm³ fassenden, enghalsigen Rundkolben (Meßkolben) mit 50 cm³ H₂O verdünnt. Etwa 0,2 g KJ und 1 cm³ konz. HCl werden zugesetzt; dann wird umgeschüttelt und der Kolben mit dem Glasstöpsel verschlossen. 20 bis 30 min später erfolgt die Titration mit der Thiosulfatlösung, deren Titer ermittelt werden soll. 16,0 cm³ werden zur jodometrischen Bestimmung verbraucht, wenn 1 cm³ der Thiosulfatlösung 0,05 mg O₂ entspricht. Der Umschlag tritt ein von Blau nach nahezu Farblos. Die hellgrüne Farbe der bei der Titration entstehenden Chromverbindung ist in der herrschenden Verdünnung kaum zu erkennen und stört unbedingt nicht.

Enthält das zu untersuchende Wasser schätzungsweise mehr als 6 mg O₂, so arbeitet man mit folgender Thiosulfatlösung: 3,1037 g Na₂S₂O₃ · 5 H₂O zu 1000 cm³ H₂O-Lösung, wovon 1 cm³ 0,10 mg O₂ 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 *Pilwat* (1935) ausdrücklich hingewiesen wird.

Die im folgenden beschriebenen Korrektionswerte müssen unbedingt berücksichtigt werden bei hydrobiologischen Studien an sehr sauerstoffarmen bzw. O₂-freien Wässern³⁾, vor allem auch bei bakteriologischen Untersuchungen mikroaerober bzw. anaerober Lösungen.

Fehlerquellen.

Korrektionswert α .

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 O₂-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 O₂-Konzentrationen von teilweise 0,5 mg O₂ pro 1 als mit dem Originalverfahren. Dies war deshalb erstaunlich, weil die Wässer andererseits nur eine geringe O₂-Zehrung verursachten. Es war nicht einzusehen, warum die organischen Substanzen mit molekularem Sauerstoff fast gar nicht, mit Manganhydroxyd oder Jod aber merklich in Reaktion

²⁾ Es bedarf der Richtigstellung einer Angabe von *Wereschschagin* (1931), die in einzelnen Laboratorien zu unmöglichen O₂-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 O₂ in das Wasser. Der Autor schreibt von „25 cm³ 25%iger (25 cm³ konz. HCl + 75 cm³ Aqua dest.) Salzsäure“. HCl kann in Lösung bekanntlich niemals 100%ig sein, und die nichttrauchende, konzentrierte Salzsäure des Handels ist i. allg. 25%ig.

³⁾ 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 α anzubringen. Die Größe α 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 β .

Enthält das Wasser Mangan-Ionen, so werden sie durch die Bromierung in dreiwertige Ionen übergeführt. Sie üben als solche, genau wie die durch O_2 aus dem Manganhydroxyd 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 l. 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 l. 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 Mangan-Ionen auch hier mit dem molekular gelösten Sauerstoff reagieren. Die Manganverbindungen entstehen äquivalent der vorhandenen O_2 -Menge. Die von vornherein im Wasser befindlichen Mangan-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 β bezeichnet. Der Mangangehalt des Wassers muß also zur Berechnung von β bekannt sein. Auf eine andere Möglichkeit wird noch eingegangen werden.

Korrektionswert γ .

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 $\frac{[HBr] \cdot [O]}{[HOBr]} = k$ weitgehend zuungunsten des Sauerstoffes zurückgedrängt. Bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration wird das Gleichgewicht des Vorganges gemäß der gebildeten Menge HOBr 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 cm³ Wasser, 0,5 cm³ Bromreagens und 0,5 cm³ 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 l für den Korrektionswert γ ermittelt. Derselbe Fehler ergab sich in vielen Bestimmungen des O_2 -Gehaltes natürlicher Wässer. Neben der Bromlösung ist in geringem Maße auch die Natriumsalicylatlösung auf Grund ihres molekular gelösten Sauerstoffes an dem Fehler beteiligt.

Korrektionswert δ .

Hierbei handelt es sich um den O_2 -Gehalt der Winklerschen Reagenzien, des $MnCl_2$ und der KJ-haltigen NaOH. Nach Winkler (vgl. Maucha, 1932) sind für 1,0 cm³ Reagenzienmenge 0,004 mg O_2 zu berücksichtigen. Nach Umrechnung des Titrationsergebnisses auf mg O_2 pro l ist also der Korrektionswert $\delta = -0,04$ mg O_2 pro l.

Die drei Korrektionswerte β , γ und δ 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 β , γ und δ können, wie gezeigt worden ist, errechnet werden. Ein sehr einfacher Weg, diese Fehler zu ermitteln und auszuschneiden, ist die Differenzbestimmung, die nur den Nachteil hat, daß zwei Flaschen mit demselben Wasser gefüllt werden müssen. Man arbeitet folgendermaßen:

Zwei 100-cm³-Flaschen werden vorschriftsmäßig mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt. Beide Proben werden bromiert mit 0,5 cm³ Bromlösung. 24 h später werden ebenfalls beide mit 0,5 cm³ 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 cm³ sirupöse H_3PO_4 . 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.

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

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_2 pro l gefunden. Der wirkliche O_2 -Gehalt, der bei Anwendung der Brom-Differenzmethode erhalten worden wäre, betrug 1,67 mg O_2 pro l. Eine Korrektur von rund 0,4 mg O_2 pro l 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_2 pro l sind von der Größe des Flaschenvolumens 0,5 cm³ für Brom, 0,5 cm³ für Salicylat, 0,5 cm³ für $MnCl_2$ und 0,5 cm³ für $KJ + NaOH$, insgesamt 2,0 cm³ 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 Korrektortitration unmittelbar an Ort und Stelle durchgeführt werden muß.

Das Azidverfahren von *Alsterberg* (1925), welches schließlich den durch NO_2 hervorgerufenen Fehler verhindert, hat keine allgemeine praktische Bedeutung.

Die Anwendung des Brom-Differenzverfahrens empfiehlt sich für die O_2 -Bestimmung aller Wässer, die Mn^{++} , Mn^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , H_2S , NO_2 oder SO_2 , 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 β , γ , δ sind in die Berechnung des O_2 -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_2 -Bestimmungen also auf Expeditionen, für Untersuchungen von Gebirgswässern, wobei das Gepäck möglichst leicht gehalten werden muß, und auch für die meisten industriellen Belange.

L. W. Winkler (1914) führte seine etwas umständliche (vgl. *Maucha*, 1932) Kohlensäuremethode als Korrektionsverfahren für O_2 -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 Manganihydroxyd 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 jodometrisch weitergearbeitet.

In eine geeignetere 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 Wattepfropfen 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 $\frac{1}{10}$ Normalität.

Bei Überprüfung der *Bruhnschen* Methode erhielt ich stets zu hohe Werte. Der Fehler betrug durchschnittlich $+0,15$ mg O_2 pro l. Es ist durchaus einleuchtend, daß mit den Kristallen eine Spur atmosphärischer O_2 in die Wasserprobe gebracht wird, welcher auf das Manganoxydhydrat 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 $KHCO_3$ in H_2O bei 15° 30,4:100. $NaHCO_3$ ist noch weniger löslich. $(NH_4)_2CO_3$ aber löst sich in H_2O 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 Ammoniumcarbammat dar. Das letztere wird beim Erhitzen der wäßrigen Lösung auf ungefähr 60° in $(NH_4)_2CO_3$ umgewandelt. 4 cm³ der Bicarbonat-Carbonat-Lösung bringen die Manganoxyde ausgezeichnet zur Fällung, wobei beim Einwirken der Natronlauge auf die NH_4 -Verbindungen keine Komplikationen eintreten. Das Bicarbonatreagens 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_2 -armen 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_2 pro l.

Die Trennung der Mangancarbonate von der überstehenden 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_2 -Bestimmung nach der Carbonatmethode verläuft folgendermaßen:

Die vorschriftsmäßig in eine etwa 150 cm³ fassende Flasche gefüllte Wasserprobe wird sofort mit 0,5 cm³ $MnCl_2$ und 0,5 cm³ $NaOH$ versetzt, mit dem Glasstöpsel verschlossen und umgeschüttelt. Nach etwa 5 min hat sich der Niederschlag abgesetzt; man gibt 4 cm³ Carbonatreagens in die Flasche, verschließt sie und schüttelt um. Damit ist der elementar gelöste O_2 fixiert, und das außerdem entstandene $MnCO_3$ ist gegen atmosphärischen O_2 unempfindlich. Schon *Rose* (1838) hat diese Stabilität des Manganocarbonates 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 μ) filtriert. Bei Vakuumschluß 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 cm³ der

4%igen Bicarbonatlösung ebenfalls in die Flasche gespült. Durch 5 cm³ sirupöse H₃PO₄, die man unter Drehen der Flasche an den Wandungen herunterfließen läßt, werden die Carbonate in Phosphate umgewandelt. Wenn kein Eisen vorhanden ist, können 3 cm³ konz. H₂SO₄ oder 4 cm³ konz. HCl benutzt werden. Etwa 0,2 g kristallisiertes KJ wird in die Flasche gegeben und das in Freiheit gesetzte Jod durch Titration mit Na₂S₂O₃ ermittelt. Enthielt die Wasserprobe eine große Menge O₂, 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 (NO₂-frei!) + 200 g H₂O.
 3. Bicarbonatlösung.
70 g Ammoncarbonat pro analysi werden in 185 cm³ H₂O, das auf 70° erwärmt wird, gelöst.
 4. Kaliumjodid,
pro analysi (NO₂-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 H₃PO₄ in Lösung gebracht. Die Phosphatlösung wird dann mit geringer Menge H₂O in kleinere Glasstöpselflaschen (Sicherungsklammer!) von etwa 25 cm³ 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 H₃PO₄ 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)₃ kann durch folgende, aus zahlreichen Ergebnissen ausgewählte Zahlen belegt werden, hinter denen in Klammern die errechneten Werte stehen; 1 mg Fe pro l verursacht einen Minusbetrag von 0,143 mg O₂ pro l.

Das benutzte Wasser enthielt 8,04 mg O₂ pro l. Bei Anwesenheit von 10 mg Fe⁺⁺ pro l wurden nur 6,65 mg O₂ gefunden, d. h. 1,41 (1,43) mg/l zu wenig. Für das 20 mg Fe⁺⁺ pro l enthaltende Wasser wurden nur 5,92 mg O₂ pro l ermittelt, d. h. 2,82 (2,86) zu wenig. Das Wasser von 40 mg Fe⁺⁺-Gehalt pro l ergab einen Fehlbetrag von 5,65 (5,72) mg O₂ pro l.

Aus diesen Daten geht hervor, daß aus der Fe⁺⁺-Konzentration unmittelbar der dadurch verursachte Fehler in mg O₂ pro l errechnet werden kann. Die Bestimmung der Ferro-Ionen kann colorimetrisch als Sulfid oder ebenfalls durch Farbenvergleich mit Ferricyankalium, besonders gut aber colorimetrisch mit α, α' -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. Mangan-Ionen haben keinerlei Einfluß auf diese Art der O₂-Bestimmung. Organische Substanzen, Nitrite, Sulfite, H₂S und andere reduzierend wirkende Stoffe vermögen auf das Manganihydroxyd gar nicht oder nur bei hohen Konzentrationen einzuwirken, da das Mangan sogleich durch Zugabe des Bicarbonates in Carbonat umgewandelt wird.

Für den O₂-Gehalt der *Winklerschen* Reagenzien ist auch bei dieser Methode ein Verbesserungswert von —0,04 mg O₂ pro l anzubringen. Von dem Wert des Flaschenvolumens sind 0,5 cm³ für MnCl₂ und 0,5 cm³ für NaOH, insgesamt 1,0 cm³ 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'-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 $\frac{1}{20}$ cm³ Chlorkalklösung bereits einen Fehler von mehr als 0,5 mg O₂ pro l 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 O₂-Bestimmung stark verunreinigter Wässer zu allgemeiner Verwendung vorgeschlagen. Folgender Arbeitsgang ist zweckmäßig:

Zwei 100-cm³-Flaschen werden vorschriftsmäßig mit dem Wasser gefüllt und sogleich mit 0,5 cm³ Chlorkalklösung sowie 0,5 cm³ 50%iger Schwefelsäure versetzt. Nach 10 min, bei außergewöhnlich stark verschmutzten Wässern nach 30 min, werden 2 cm³ Rhodanidlösung zugegeben. 10 min später kann man schon mit der weiteren Verarbeitung der Proben beginnen. Die eine von ihnen erhält 0,5 cm³ MnSO₄-Lösung und 0,5 cm³ KJ + NaOH, sodann nach dem Absetzen des Hydroxydniederschlags 3 cm³ Phosphorsäure zugesetzt. In die zweite Flasche gibt man zwei Kristalle KJ und ebenfalls 3 cm³ H₃PO₄. Beide Proben werden in *Erlenmeyer*-Kolben mit Thiosulfat titriert. Die Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter entspricht ohne jegliche Einschränkung dem tatsächlichen O₂-Gehalt des Wassers.

Reagenzien.

1. Chlorkalklösung.
1 g käuflicher Chlorkalk (von 30—35 % wirksamem Cl-Gehalt) wird mit konzentrierter Na_2SO_4 -Lösung im Mörser zerrieben. Insgesamt + (100 cm³ H_2O + 25 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Das Gemenge wird durch Watte filtriert.
2. Rhodanidlösung.
1 g KCNS + (200 cm³ H_2O + 50 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).
3. Manganosulfatlösung.
100 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 200 cm³ H_2O .
4. Kaliumjodidhaltige Natronlauge
5. Phosphorsäure
6. Natriumthiosulfatlösung
7. Stärkelösung
8. Kaliumjodid
kristallisiert, pro analysi, NO_2 -frei!

Vgl. das
Bromsalicylsäureverfahren

Bei der Umrechnung des Titrationsergebnisses in mg O_2 pro 1 sind für die zugesetzten Reagenzien 0,5 cm³ (CaCl_2) + 0,5 cm³ (H_2SO_4) + 2,0 cm³ (KCNS) + 0,5 cm³ (MnSO_4) + 0,5 cm³ (KJ + NaOH), insgesamt 4,0 cm³ von dem Flaschenvolumen in Abzug zu bringen.

Kleine O_2 -Konzentrationen von 2 mg O_2 pro 1 und weniger lassen sich durch gewöhnliche Titration im *Erlenmeyer*-Kolben nicht genau genug bestimmen. Bei meinen Untersuchungen bewährte sich in diesen Fällen eine Art titrimetrischer Colorimetrie. 50 cm³ des betreffenden Flascheninhaltes werden, nachdem die Hydroxyde durch sirupöse H_3PO_4 in Lösung gebracht worden sind, in ein Colorimeterrohr gegossen, das eine innere Weite von 17 mm, dabei eine Höhe von 270 mm besitzt und mit einem spitz zugeschliffenen, oben achteckigen Glasstopfen versehen ist. Das Rohr ist unten durch eine angeschmolzene, planparallele Glasplatte verschlossen (Lieferfirma: *Paul Altmann*, Berlin). Die Titration erfolgt in das Colorimeterrohr hinein. Zum Vergleich stellt man sich ein zweites Colorimeterrohr mit Aqua dest. gefüllt daneben. Auf diese Weise ist der Umschlagspunkt der Titration außerordentlich genau festzustellen.

Fehlerquellen.

Korrektionswert α .

Das Chlor-Differenzverfahren ist für die 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 α (vgl. Brom-Differenzverfahren) fällt also hier weg.

Korrektionswert β .

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

Das Eisen, welches nach der Vorbehandlung ebenfalls nur aus Ferriionen bestehen kann, wird durch den Gebrauch von H_3PO_4 unschädlich gemacht.

Korrektionswert γ .

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 cm³ Aqua dest. mit 0,5 cm³ Chlorkalklösung, mit derselben Menge H_2SO_4 und der doppelten Menge Rhodanidlösung ein durchschnittlicher Fehler von + 0,05 mg O_2 pro 1 auftritt (Korrektionswert γ).

Korrektionswert δ .

Die verwendeten Lösungen von MnSO_4 , KJ + NaOH, CaCl_2 , KCNS und H_2SO_4 enthalten eine geringe Menge Sauerstoff (Korrektionswert δ), der durch Manganhydroxyd festgelegt wird.

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

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

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 α , β , γ , δ 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 (β) 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 cm³ Volumen überführt.

Entsprechend dem gewünschten Grad der Genauigkeit des 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 elementarem Sauerstoff bei Gegenwart von salpetriger Säure. *Biochem. Z.* **159**, 36 [1925]. — *G. Alsterberg*, Die *Winkler'sche* 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 α , α' -Dipyridyl zur Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen 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

Selbstausschösvorrichtung 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 ultraviolett-undurchlässiges Filter.

Von Dr. G. HEYNE und Dr. M. SCHÖN.

(Eingeg. 22. August 1936.)

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

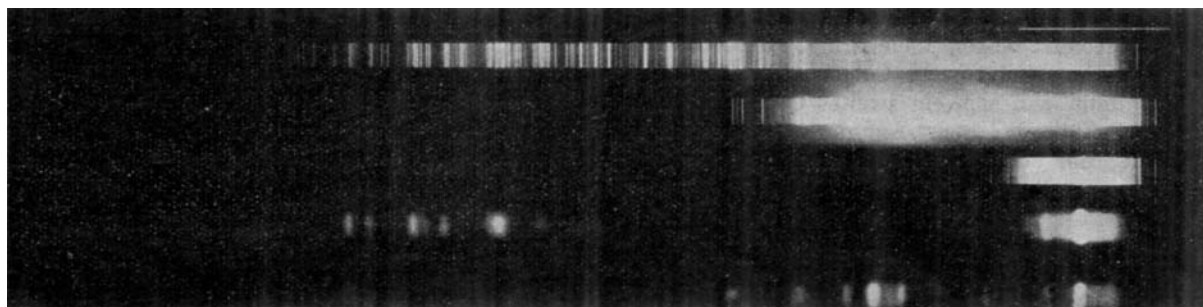
Vor einigen Jahren wurde von M. Pirani und einem von uns eine Arbeitsweise veröffentlicht¹⁾, die es gestattete, die Wellenlängen des UV-Spektrums, die einen lumineszierenden Stoff zur Aussendung sichtbaren Lichtes erregten, festzustellen und ihre relative Wirksamkeit abzuschätzen. In ihrer bisherigen 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-Biebrich²⁾ für Ultraviolett ($\lambda < 4000 \text{ Å}$) 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.

¹⁾ Z. techn. Physik, **14**, 31—32 [1933].

²⁾ 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 + Durophen-schicht
- 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.“