

# Die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser ohne Verwendung jod-haltiger Reagentien

Von Dr. habil. WOLFGANG LEITHE,

Analytisches Laboratorium eines Werkes der I. G. Farbenindustrie A.-G.

Im Sinne der zeitgemäßen Forderung, jod-haltige Reagentien weitgehend einzusparen, wurde ein mit der jodometrischen Bestimmungsform nach L. W. Winkler gleichwertiges Verfahren gesucht und hierbei folgende Methode entwickelt und erprobt, nach der man schneller<sup>1)</sup> und genauer<sup>2)</sup> arbeiten kann als nach andern Vorschlägen:

Prinzip: Die Wasserprobe wird mit überschüssiger  $\frac{n}{10}$ -FeSO<sub>4</sub>-Lösung versetzt, mit KOH gefällt, der den Sauerstoff als Ferri-Verbindung enthaltende Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und das unveränderte Ferro-Ion mit  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub> zurücktitriert.

Ausführung: Zunächst wird wie üblich die Wasserprobe unter Vermeidung jeglichen Luftzutritts in eine etwa 250 cm<sup>3</sup> enthaltende Glasstöpselflasche gefüllt, deren Inhalt zuvor durch Auswägen auf 1 cm<sup>3</sup> genau bestimmt worden ist. Zur Analyse wird die Flasche geöffnet, worauf sofort genau 5,00 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -FeSO<sub>4</sub>-Lösung (die Menge ist für Sauerstoff-Gehalte bis 12 mg/l ausreichend) zugesetzt werden. Hierzu wird die zur Marke gefüllte Pipette äußerlich mit Filtrierpapier abgetupft, bis zum Boden in die Flasche eingesetzt und unter Vorhalten eines Spiegels vorsichtig ausgeblasen, bis die Lösung eben bis zur Spitze ausgeflossen ist, ohne daß Luft aus der Pipette austritt. Dieser Vorgang gelingt nach einiger Übung ohne Schwierigkeit. Hierauf werden etwa 5 Plätzchen Ätzkali (etwa 0,6—0,8 g) hinzugefügt, die Flasche ohne Bildung einer Luftblase verschlossen und etwa 1 min geschüttelt, der Niederschlag einige Minuten absitzen gelassen<sup>3)</sup>, dann der Stopfen geöffnet, etwa 5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 50 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch eine Pipette zum Flaschenboden zugesetzt, erneut verschlossen, umgeschüttelt und einige Minuten bis zur völligen Lösung des Niederschlags und Verschwinden der gelben Farbe<sup>4)</sup> stehen gelassen. Der Inhalt der Flasche wird in einen größeren Erlenmeyerkolben gespült und sofort mit  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>-Lösung unter dauerndem kräftigem Schütteln möglichst rasch titriert, bis eine schwach rötliche Farbe etwa 10 s bestehen bleibt.

Berechnung:

$$\text{mg O}_2/\text{l} = \frac{(5,00^5) - \text{cm}^3 \frac{n}{10}\text{-KMnO}_4 \cdot 0,8 \cdot 1000}{\text{Flascheninh. in cm}^3 - 5 \text{ cm}^3}$$

Die Ergebnisse sind bei guten Trink- und Brauchwässern sehr scharf (innerhalb 0,1 Einh. der O<sub>2</sub>-Prozente bei Parallelbestimmungen) und mit den nach dem jodometrischen Verfahren gefundenen Zahlen in bester Übereinstimmung ( $\pm 0,1$  bis 0,2 Einh. d. O<sub>2</sub>-Prozente).

Schwierigkeiten und Abweichungen vom jodometrischen Verfahren wurden in folgenden Fällen beobachtet:

I. Stark eisen-haltige Wässer. Ferro-Ion reagiert mit KMnO<sub>4</sub>, dagegen nicht mit Jod, während Ferrieisen aus KJ Jod in Freiheit setzt und somit die jodometrischen O<sub>2</sub>-Werte erhöht, das oxydimetrische Verfahren aber nicht beeinflusst. Enthält eine Probe größere Mengen Ferroeisen (meist bei sehr geringem O<sub>2</sub>-Gehalt), so führt man am besten eine Paralleltitration in der Weise durch, daß man eine zweite Wasserprobe etwa gleicher Menge mit 5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure versetzt und sofort mit KMnO<sub>4</sub>-Lösung titriert, bis der schwach rosa Farbton etwa 10 s bestehen bleibt. Der so gefundene KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch ist von dem des Hauptversuches abzuziehen.

<sup>1)</sup> Siegt, diese Ztschr. 53, 235 [1940].

<sup>2)</sup> Gad, Gas- u. Wasserfach 81, 59 [1938].

<sup>3)</sup> In vereinzelt Fällen, insbes. bei sehr sauerstoff-armen Wässern, kommt es vor, daß das ausfallende Ferrihydroxyd mit feinen Gasbläschen behaftet ist und nicht zu Boden sinkt, sondern sich im oberen Teil der Flasche sammelt. In solchen Fällen kann man ohne Schaden für das Analyseergebnis die Schwefelsäure auf den obersten Teil der Flasche rasch aufgießen, so daß der Flaschenhals gefüllt ist. Man verschließt statt mit dem Glasstopfen mit einem Gummipfätzchen und schüttelt mehrmals um.

<sup>4)</sup> Bei sehr weichen Wässern, Kondenswasser und destilliertem Wasser wurde beobachtet, daß der Niederschlag von Ferri-Ferrihydroxyd sich nur schwer und unvollständig in Schwefelsäure löst. Der Übelstand ist sofort beseitigt, wenn man in die Wasserprobe vor dem Zusatz des FeSO<sub>4</sub> und des Kaliumhydroxyds ein kleines Körnchen Calciumchlorid (etwa 0,01—0,02 g) einwirft. Dieser Zusatz bewirkt dann, ebenso wie die in natürlichen Wässern von vornherein vorhandenen Calcium-Verbindungen, daß sich der eisen-haltige Niederschlag in der Schwefelsäure leicht löst.

<sup>5)</sup> Ist die FeSO<sub>4</sub>-Lösung nicht genau  $\frac{n}{10}$  (der Titer hält sich meist nur einige Tage lang und muß von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden), so ist an Stelle von 5,00 die Anzahl cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>-Lösung einzusetzen, die tatsächlich den zugesetzten 5,00 cm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>-Lösung entspricht.

II. Nitrit-haltige Wässer. Salpetrige Säure setzt aus KJ Jod in Freiheit, wobei außerdem noch Luft-Sauerstoff katalytisch in die Reaktion einbezogen wird. Es wird demnach ein erhöhter O<sub>2</sub>-Gehalt vorgetäuscht. Nach Zerstörung der Nitrite mit Natriumazid-Lösung sollen richtige Werte erhalten werden. Andererseits verbrauchen größere Nitrit-Mengen KMnO<sub>4</sub>, es werden demnach bei der Titration mit KMnO<sub>4</sub> zu niedere O<sub>2</sub>-Werte erhalten. Der durch die Anwesenheit von Nitriten verursachte Mehrverbrauch an KMnO<sub>4</sub> wird am besten durch eine Parallel-Titration erfaßt (s. III.).

III. Wässer, die sonstige durch KMnO<sub>4</sub> oxydierbare Substanzen in größerer Menge enthalten. Während KMnO<sub>4</sub> mit Ferroeisen augenblicklich reagiert, tritt die Entfärbung durch oxydierbare organische Substanzen in der Kälte in der Regel erst nach längerer Zeit ein, so daß bei rascher Titration in etwa 10 s meist noch keine nennenswerte Einwirkung zu beobachten ist. Bei stark verunreinigten Abwässern führt man am besten eine Paralleltitration in folgender Weise durch:

Eine zweite Wasserprobe wird in der gleichen Weise wie beim Hauptversuch mit 5,00 cm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>-Lösung, jedoch ohne Zugabe von KOH versetzt, sofort mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und auf möglichst gleiche Weise mit KMnO<sub>4</sub> rasch titriert, bis die schwache Rotfärbung etwa 10 s anhält. Die verbrauchten cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> werden auf die im Hauptversuch vorhandene Wassermenge umgerechnet und an Stelle des Faktors 5,00 in die Formel eingesetzt.

Eine genaue Übereinstimmung mit den jodometrischen Werten ist in den Fällen III naturgemäß häufig nicht gegeben, da je nach der Art und Menge der Verunreinigungen des Abwassers auch Jod in wechselnder Menge verbraucht wird.

## Analysenbeispiele.

Charakterisierung der Probe	mg O <sub>2</sub> /Ltr.			
	jodometr. Verf.	oxydimetr. Verf.	oxydimetr. Verf.	oxydimetr. Verf.
Grundwasser, luftfrei entnommen	0,0	0,0	0	0
Grundwasser, mit Luft geschüttelt	7,7	7,6	7,7	7,6
Teichwasser	8,3	8,4	8,4	8,4
Bachwasser, mit Luft gesättigt	9,1	9,2	9,1	9,1
Oberflächenwasser, stark verunreinigt, an verschiedenen Tagen im Hochsommer	1) 3,1; 2) 3,6 3) 2,5 4) 2,7	3,2 3,6 2,4 2,6	3,1; 3,6 2,4 2,6	3,1

Eing. 21. Oktober 1942. [A. 14.]

## ZUSCHRIFTEN

### Dehydrierung mittels Chloranil.

R. F. Arnold u. Mitarb.<sup>1)</sup> haben gefunden, daß Stoffe mit hydroaromatischen Ringen, sofern diese mit aromatischen Kernen verschmolzen sind (Tetrahydro-naphthalin, -phenanthren) oder bereits eine Doppelbindung enthalten (Phenylcyclohexen), sehr gut mittels Chloranil<sup>2)</sup> in siedendem Xylol zu rein aromatischen Stoffen dehydriert werden können. Das Chloranil geht hierbei in Tetrachlorhydrochinon über, aus welchem es zu drei Vierteln durch Oxydation mit Salpetersäure regeneriert werden kann. Der Vorteil der neuen Dehydrierungsmethode liegt in der niederen Reaktionstemperatur. Sie ist daher auch in der Terphenyl- und Phenyl-naphthalin-Reihe anwendbar, wo die klassischen Methoden versagen; bekannt ist nämlich, daß Alkyl- und Arylnaphthaline in der Nähe von 300° Umlagerungen erleiden. In nachstehender Tabelle sind die von den Vff. erfolgreich durchgeführten Dehydrierungen zusammengestellt, unter Angabe der Kochdauer und Ausbeute.

Ausgangsstoff	Reaktionsprodukt	h	% d. Th.
1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin	Naphthalin	14	?
1,2,3,4-Tetrahydro-phenanthren	Phenanthren	22	56
9,10-Dihydro-anthracen	Anthracen	33	63
Phenylcyclohexen <sup>3)</sup>	Diphenyl	4	52
1-o-Tolyl-cyclohexen	2-Methyl-diphenyl	?	72
1-a-Naphthyl-cyclohexen <sup>4)</sup>	a-Phenyl-naphthalin	5	67
1-β-Naphthyl-cyclohexen	β-Phenyl-naphthalin	5	72
1-p-Diphenyl-cyclohexen	Terphenyl	10	47
1-p-Diphenyl-2-methyl-cyclohexen	2-Methyl-terphenyl	10	72
6-Methoxy-flavanon	6-Methoxy-flavon	15	60—70

Bei Naphthalin schwankte die Ausbeute infolge seiner Flüchtigkeit stark, die Ausbeute an Tetrachlorhydrochinon ließ aber auf sehr vollständige Dehydrierung des Tetrahydronaphthalins

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 1407 [1939]; 62, 983 [1940].

<sup>2)</sup> Billige Darstellungsmethode aus Benzochinon, konz. Salzsäure und Perhydrol, M. Gallati, Ann. Chim. applicata 22, 602 [1932].

<sup>3)</sup> Haworth, J. chem. Soc. [London] 103, 1246 [1913].

<sup>4)</sup> Weiß u. Woidich, Mh. Chem. 46, 456 [1925].

schließen. Dagegen ergab Dekahydronaphthalin ein Reaktionsgemisch von undurchsichtiger Zusammensetzung. Körper wie Methylcyclohexen müßten ihres niedrigen Siedepunktes wegen im Druckgefäß dehydriert werden.

Ausführungsbeispiele:

1. Diphenyl. 1,463 g Phenylcyclohexen, 4,57 g Chloranil und 14 cm<sup>3</sup> Xylol werden 4 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird die Reaktionsmischung abgekühlt und von 2,9 g Tetrachlorhydrochinon abfiltriert. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, mit 4%iger Kalilauge gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Ausbeute an Diphenyl 0,755 g.

2.  $\alpha$ -Phenyl-naphthalin. 5 g  $\alpha$ -Naphthyl-cyclohexen werden mit 11,8 g Chloranil und 20 cm<sup>3</sup> Xylol 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wird die Reaktionsmischung mit dem gleichen Volumen Petroläther, Kp. 30–60°, verdünnt und filtriert, wobei 8,4 g Tetrachlorhydrochinon erhalten werden; die gelöste gebliebene Menge wird wie unter 1. durch Extraktion mit Alkali entfernt. Die fraktionierte Destillation ergibt sodann 3,33 g  $\alpha$ -Phenyl-naphthalin; Mononitroderivat F. 129–130° (Literatur<sup>4</sup>): 132°).

Dr. Schirm,

Forschungslabor. d. Deutschen Hydrierwerke A.-G., Rodleben.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### KWI. für Medizinische Forschung, Heidelberg.

Colloquium am 8. März 1943.

Vorsitzender: R. Kuhn.

J. Spek, Heidelberg: *Optische Analyse der Vitalfärbungen.*

Frühere Untersuchungen über die Reaktion des lebenden Protoplasmas hatten ergeben, daß nicht nur in ein und derselben Zelle Bezirke von sehr verschiedenem  $p_H$  vorkommen können, sondern daß im Protoplasma saure und alkalische Zellkolloide sogar innig miteinander gemischt sein können, ohne sich gleich auszufällen und zu neutralisieren. Im letzteren Falle würden also saure und alkalische Kolloidteilchen nebeneinander im gleichen Protoplasma vorkommen. Aus diesen Befunden ergeben sich sehr weitgehende Schlußfolgerungen, insbesondere für die Erklärung der Differenzierungs- und Determinationserscheinungen. In neueren Untersuchungen wurde daher versucht, die alten Beweisführungen weiter zu sichern und von Fehlerquellen zu befreien.

Gegen die colorimetrischen Bestimmungen des  $p_H$  in lebenden Zellen war u. a. der Einwand erhoben worden, daß gewisse Lipide ein hohes elektives Lösungsvermögen für die Farbbase mancher basischer Indikatoren besitzen, daß sie sich infolgedessen stark mit ihnen anfüren und dadurch eine alkalische Reaktion vorgetäuscht wird, wo in Wirklichkeit ein neutrales Lösungsmittel vorliegt. — Eine andere Fehlerquelle sind für die colorimetrischen Versuche der  $p_H$ -Bestimmung in Zellen die sogen. metachromatischen Farbumschläge basischer Indikatoren, die nicht durch eine  $p_H$ -Änderung bedingt sind.

Die neuen Methoden des Vortr. ermöglichen nun, bei einer Reihe von fluoreszierenden Farbstoffen zu entscheiden, ob sie in der Zelle in einem Lipoid oder in einer rein hydrophilen Substanz sitzen. In den Lipoiden entfalten sie nämlich eine viel stärkere Fluoreszenz als in Wasser oder hydrophilen Stoffen und zeigen im Zusammenhang damit ein auffällig verändertes Spektrum. Dies gilt bei Irisblau, Nilblausulfat A und B, Brillantkresylblau, Rose bengale (Grübler) und Safranin für das Farbsalz, bei Echtheublaue für die Farbbase. Spektren können mit Hilfe des Engelmanschen Mikrospektralphotometers auch von vitalgefärbten Zellen entworfen werden. In weit ausholenden Färbungsversuchen mit reinen Modellsubstanzen wurde ermittelt, in welchen Gruppen organischer Lösungsmittel sich die Farbstoffe spezifisch verhalten und wie sich dies optisch auswirkt. Es ergab sich aus den Versuchen auch, daß Echtheublaue zum Nachweis von rein lipophilen Substanzen in der Zelle verwendet werden kann, die übrigen Farbstoffe dagegen zum Nachweis der Phosphatide. Rein lipophile Substanzen verhalten sich färberisch wesentlich anders als lipophile + hydrophile Lipide.

Über neue Ergebnisse bei der Erforschung der durch sogen. chromotrope Substanzen verursachten metachromatischen Farbumschläge basischer Farbstoffe wurde an anderer Stelle berichtet<sup>1</sup>).

### Preußische Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse.

Sitzung am 4. März 1943.

Prof. Dr. M. Hartmann, Berlin-Dahlem: *Weitere Untersuchungen über Befruchtungsstoffe (Gamone) bei Tieren*<sup>2</sup>).

Vortr. u. Schartau stellten fest, daß in dem Eisekretwasser des Seeigels *Arbacia* 2 Stoffe vorhanden sind, von denen der eine die Spermien aktiviert und chemotaktisch anlockt, der andere die Agglutination bewirkt. Kuhn u. Wallenfels haben dann den Farbstoff aus den Eiern, das Echinochrom, untersucht, seine Konstitution klargestellt und gezeigt, daß er der aktivierende und chemotaktisch wirksame weibliche Befruchtungsstoff, das weibliche Gynogamon I, ist. Auch der agglutinierende Stoff wurde weitgehend chemisch gereinigt. Weiterhin wiesen Hartmann, Schartau u. Wallenfels nach, daß auch die Spermien 2 Stoffe ausscheiden, von denen der eine die eigenen Spermien lähmt und zugleich die aktivierende und chemotaktische Wirkung des Gynogamons I, des Echinochroms, neutralisiert, während der andere

die Eigallerte auflöst und die agglutinierende Wirkung zum Verschwinden bringt. Für die Befruchtung müssen die 4 Befruchtungsstoffe in bestimmten quantitativen Verhältnissen zusammenwirken.

Dieselben 4 Befruchtungsstoffe, 2 ♀ und 2 ♂, haben nun Schartau u. Montalenti auch für ein niederes Wirbeltier, den fischartigen *Petromyzon bluvialis* nachgewiesen. Die Reaktionen sind hierbei z. T. sogar noch ausgesprochener als bei den Echinodermen.

Ein Mitarbeiter des Vortr., Graf v. Medem, hat 1941/42 entsprechende Untersuchungen an Mollusken, Muscheln und Schnecken in Neapel vorgenommen, deren Eisekretwasser meist ohne Wirkung auf Spermien suspensionen ist, wie das schon frühere Beobachter festgestellt hatten. Dagegen konnte hier ohne weiteres in Spermien-Zentrifugaten und Extrakten das Vorhandensein der beiden männlichen Gamone aufgezeigt werden, und die Eier selbst ließen auch deutlich eine aktivierende und chemotaktische, in einem Falle z. T. sogar eine leichtagglutinierende Wirkung auf die Spermien erkennen. Durch die neutralisierende Wirkung der beiden Androgamone auf das Verhalten und die Befruchtungsfähigkeit der Eier konnte dann indirekt der Nachweis erbracht werden, daß auch die beiden entsprechenden weiblichen Gamone in der gleichen Weise vorhanden sind.

Auch bei Pilzen sind in neuerer Zeit von dem amerikanischen Forscher Raper und dem deutschen Zickler ähnlich wirkende Befruchtungsstoffe nachgewiesen worden. Nach dieser weiten, fast allgemeinen Verbreitung dieser Wirkstoffe bei Tieren und Pflanzen darf man wohl annehmen, daß die Befruchtungsvorgänge durch das Zusammenwirken von Gyno- und Androgamonen gesteuert werden und daß allgemein die Befruchtung dadurch zustande kommt.

Sitzung am 18. März 1943.

Prof. Dr. A. Kühn, KWI. f. Biologie, Berlin-Dahlem: *Über die Anpassung der Körperfarbe der Cephalopoden an den Untergrund.*

Viele Tiere aus den Gruppen der Insekten, Krebse, Cephalopoden (Tintenfische), Fische, Amphibien und Reptilien vermögen die Färbung und Zeichnung ihres Körpers zu verändern. Die Veränderung erfolgt auf bestimmte Reize hin und wird durch die Ausbreitung oder Zusammenballung von Pigment in Zellen der Haut, den Chromatophoren, bewirkt. Bei manchen psychisch hochstehenden Tieren, wie Reptilien (Chamäleon) und Cephalopoden, spiegeln sich in dem Chromatophorensystem Affekte wieder. Kämpfende oder im Liebesspiel begriffene Tintenfische zeigen ein lebhaftes Farben- und Musterspiel. Meist dient der Farbenwechsel aber der Herstellung einer gegen Sicht schützenden Anpassung an die jeweilige Umgebung. Dieser physiologische Farbenwechsel ist besonders bei bodenbewohnenden Fischen (Plattfischen) und Cephalopoden ausgeprägt. Seine Untersuchung gewährt Einblick in einen eigentümlichen Anpassungsmechanismus und gibt zugleich Aufschluß über das Farbenunterscheidungsvermögen dieser Tiere.

Die abgeplattete Sepia lebt, wie die Plattfische, oberflächlich im Sand eingegraben, die Kraken, Octopus und seine Verwandten, halten sich in Felsspalten auf oder bauen auf Geröllgrund Wohnester aus Steinen. Nützt man diese Lebensgewohnheiten aus, so kann ihre Anpassung an die Farbe verschieden heller und verschieden bunter Untergründe geprüft werden.

Der Sepia wurden als Sandersatz kleine, seewasserfest gefärbte Glasperlen geboten, weiße, schwarze, rote, gelbe, grün oder blaue mit möglichst reinem Farbton. Octopus erhielt weiße, hellgraue, dunkelgraue, schwarze, rote, gelbe, grüne oder blaue Porzellankörper zum Nestbau. Beide Formen verändern weitgehend ihre Helligkeit und ihren Farbton mit dem Untergrund.

Das Zustandekommen der Färbung der Sepienhaut kann verglichen werden mit einem Dreifarbenrasterdruck auf einem grünlichen Glanzpapier. Den glänzenden Untergrund bildet eine Reflektorschicht aus abgeplatteten Zellen, welche kleine, stark lichtbrechende kristallinische Plättchen enthalten. Sie erscheinen im auffallenden Licht in mehr oder weniger leuchtenden Interferenzfarben, grünlich oder bläulichgrün. Über den Reflektorzellen liegen in der Unterhaut schwarze, gelbe und orangefarbige Pigmentzellen. Durch ihren Größenwechsel wird die Farbenänderung erzielt.

Die Körperfarbe der Versuchstiere wird durch Vergleichung mit den Feldern des Ostwaldschen Farbkörpers gemessen. Dessen

<sup>1</sup>) Vgl. Protoplasma 34, 533 [1940]; 37, 258 [1943].

<sup>2</sup>) Vgl. diese Ztschr. 54, 90 [1941]; s. a. R. Kuhn, „Über die Befruchtungsstoffe und geschlechtsbestimmenden Stoffe bei Pflanzen und Tieren“, ebenda 53, 1 [1940]; K. Wallenfels, ebenda 55, 49, 177 [1942].