

bei unbekanntem Zink-Gehalt der Legierungen stets wechselnde Mengen Dithizon im Überschuß haben wird, auch wenn man immer mit der gleichen Menge Dithizon-Lösung gleicher Konzentration extrahiert, liegt hier eine Fehlerquelle vor, die sich mit der *Fischerschen* Methode nicht vermeiden läßt.

Nach Angabe von *Fischer*¹⁰⁾ kann man auch versuchen, den Dithizon-Überschuß mit verd. NH_3 -Lösung zu entfernen. Er empfiehlt jedoch diese Methode nicht, weil NH_3 -Lösung, selbst aus doppelt dest. H_2O und frisch dest. NH_3 hergestellt, angeblich stets mit Dithizon noch geringe Zink-Reaktion zeigt. Wir haben aus NH_3 -Gas und Leitfähigkeitswasser frisch hergestellte NH_3 -Lösung mit Dithizon geschüttelt und konnten ebenfalls eine deutliche Rotfärbung beobachten. Wenn man jedoch das NH_3 mit verd. Essigsäure, die vorher durch Schütteln mit Dithizon-Lösung gereinigt wurde, neutralisiert und in gepufferter Lösung ($\text{pH} \sim 6$) extrahiert, tritt keine noch so geringe Rotfärbung auf, was wohl als Beweis dafür angesehen werden kann, daß es sich hier um keine Zink-Verunreinigung handeln kann. Auch ist unter konstant gehaltenen Versuchsbedingungen die Rötung in keiner Weise reproduzierbar. Wir sind daher der Überzeugung, daß es sich hier ebenfalls um ein (in alkalischer Lösung) in Gegenwart von Licht und Sauerstoff entstehendes Oxydationsprodukt handelt, wie man es auch z. B. beim Filtrieren einer grünen Dithizon-Lösung alsbald am oberen Rand des Filters beobachten kann.

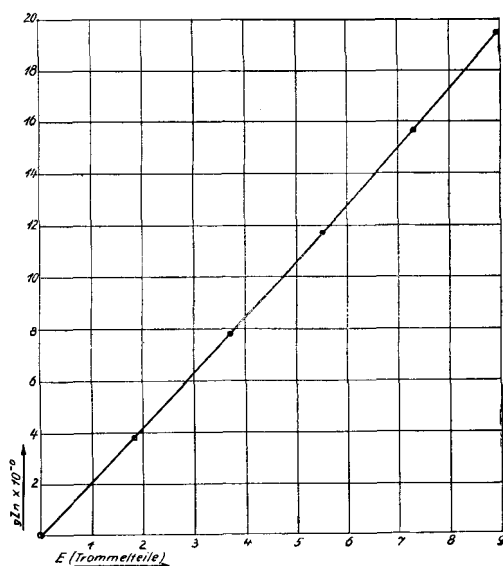


Abb. 3. Eichkurve.

Mischfarbe gegen grüne Dithizon-Lösung gemessen. $E_{546} \text{ m}\mu = 0,3$, $d = 5 \text{ mm}$, $T = 25^\circ \pm 0,2^\circ$, 25 cm^3 Extrakt. Beide Punkte werden durch die folgende Mischfarbennmethode berücksichtigt.

Meßprinzip und Arbeitsvorschrift.

Die Zink-Lösung von $\text{pH} \sim 6$ wird mit 25 cm^3 Dithizon-Lösung bekannter Extinktion ($c \sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol./l}$, $d = 5 \text{ mm}$, $E_{546} = 0,3$) extrahiert und die entstehende Mischfarbe gegen die gleiche grüne Dithizon-Ausgangslösung als Vergleich gemessen. Der Zink-Gehalt wird an Hand einer vorher aufgestellten Eichkurve (vgl. Abb. 3) festgestellt. Indem man gegen die grüne Ausgangslösung als Vergleichslösung mißt, wird gleichzeitig das Reinigen der Dithizon-Lösung von u. U. vorhandenem oder gebildetem Oxydationsprodukt überflüssig.

⁹⁾ Es gelingt sogar, eine Zinkdithizonat-Lösung durch sehr häufiges Schütteln mit immer neuen Portionen Na_2S -Lösung fast völlig zu entfärben.
¹⁰⁾ H. Fischer u. G. Leopoldi, Z. analyt. Chem. 107, 241 [1936].

Zur oxydimetrischen Sauerstoff-Bestimmung in Wasser und in Gasen

Von Dr. habil. WOLFGANG LEITHE, Analytisches Laboratorium eines Werkes der I.G. Farbenindustrie A.-G.

In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten wurden Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoff in Wasser¹⁾ sowie in Gasen²⁾ beschrieben, die ohne Verwendung jodhaltiger Reagentien durchführbar sind. Im vorliegenden werden neue Erfahrungen mitgeteilt, die hinsichtlich Anwendungsbereich und Genauigkeit der beiden Methoden wesentliche Verbesserungen ergeben.

Bei der Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wässern hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Rücktitration des unverbrauchten Eisen-(II)-Ions nicht mit KMnO_4 , sondern mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung und Diphenylamin-Schwefelsäure als Redox-

¹⁾ W. Leithe, diese Ztschr. 56, 151 [1943].

²⁾ W. Leithe, ebenda. 56, 235 [1943].

Erforderliche Reagentien.

1. Dithizon, CCl_4
2. HCl 5n, KClO_3
3. NH_3 12,5%ig
4. Ammoniumoxalat 5%ig
5. KCN 5%ig
6. HCl 1n
7. Natriumacetat 5%ig
8. Natriumthiosulfat 50%ig

Tarngemisch nach Fischer. (Reihenfolge einhalten.)

- 15 Tropfen NH_3 (3.)
- 1,5 cm^3 Ammoniumoxalat (4.)
- 15 cm^3 KCN (5.)
- 35 cm^3 HCl (6.)
- 85 cm^3 Natriumacetat (7.)
- 120 cm^3 Natriumthiosulfat (8.)
- 150 cm^3 Natriumacetat (7.)

Das Gemisch wird durch Waschen mit Dithizon gereinigt und anschließend filtriert.

2,5 mg Dithizon werden in 100 cm^3 CCl_4 gelöst. Zur Lösung und Aufbewahrung benutzt man zweckmäßig eine braune Flasche oder umwickelt den Kolben mit einem schwarzen Tuch. Die Lösung wird filtriert und durch Verdünnen mit CCl_4 auf eine Extinktion von $E = 0,3$ gebracht¹¹⁾, gemessen bei $546 \text{ m}\mu$ im 5-mm-Trog gegen reines CCl_4 und unter Berücksichtigung des Trogfahlers^{12,13)}.

0,1 g der Zinkhaltigen Legierung werden in 10 cm^3 5 n-HCl gelöst und nach Beendigung der Gasentwicklung in der Hitze mit 0,1 g KClO_3 oxydiert. Es wird noch 5 min zum Sieden erhitzt und die Lösung nach dem Erkalten im Meßkolben zur Marke aufgefüllt (bei Legierungen mit mehr als 1% Zink im 1000-cm^3 -Kolben, bei kleineren Mengen im 500-cm^3 -Kolben). Die Lösung wird filtriert zur Entfernung u. U. vorhandener Trübungen (z. B. SiO_2), wobei die zuerst durchlaufenden Anteile verworfen werden.

10 cm^3 der Zinkhaltigen Lösung werden in einem 100 cm^3 fassenden Schütteltrichter mit kurzem Ablaufrohr mit 25 cm^3 Pufferlösung ($\text{pH} \sim 6$) und 30 cm^3 Tarngemisch nach Fischer (s. o.) versetzt. In einen kleinen Erlenmeyer pipettiert man 25 cm^3 der bereiteten Dithizon-Lösung ($E_{546} = 0,3$). Mit dieser Lösung wird im Schütteltrichter in 5 Anteilen zu je $\sim 5 \text{ cm}^3$ extrahiert, indem man jedesmal etwa 1 min kräftig schüttelt und die CCl_4 -Phase dann in ein trockenes Kölbchen abläßt. Beim fünftenmal bleibt die Lösung grün. Sind alle Anteile vereinigt, so gibt man nochmals einen Teil des mischfarbigen Extraktes in den Schütteltrichter zurück, um durch kurzes einmaliges Schütteln den letzten Rest der in der Lösung schwebenden grünen Tröpfchen mit dem Extrakt zu vereinigen. Der gesammelte Extrakt wird durch ein kleines Faltenfilter in ein trockenes Kölbchen filtriert.

Zur Herstellung der Vergleichslösung werden 25 cm^3 genau so behandelt, jedoch ohne die 10 cm^3 Zink-Lösung, wobei es hier genügt, nur einmal mit dem gesamten Anteil zu extrahieren ($\sim 1 \text{ min}$).

Nach diesem Verfahren durchgeführte Messungen sind auf $\pm 1\%$ der gemessenen Extinktion reproduzierbar. Die Fehlergrenze liegt bei $\pm 1,5\%$ des Zink-Gehaltes. Sind alle Lösungen vorbereitet, so läßt sich eine Analyse in 15 min durchführen.

Beispiel einer Zink-Bestimmung mit und ohne Fremdmittel.

Zn t. theore.) in g	Trommelt.	Trogfehler	Mittelkorr.	Zn gefunden in g	Fehler in %	
$11,06 \times 10^{-6}$	6,663 6,642	+ 0,032	6,685	$11,00 \times 10^{-6}$	- 0,54	Zn ohne Fremdmittel
$8,28 \times 10^{-6}$	5,103 5,083 5,088	+ 0,032	5,123	$8,20 \times 10^{-6}$	- 0,97	
$9,98 \times 10^{-6}$	6,132 6,172 6,193	- 0,014	6,151	$10,06 \times 10^{-6}$	+ 0,80	Zn neben Fremdmittel
$9,98 \times 10^{-6}$	6,131 6,068 6,098	- 0,014	6,085	$9,94 \times 10^{-6}$	- 0,40	
$6,41 \times 10^{-6}$	4,013 4,045 4,019	+ 0,020	4,042	$6,33 \times 10^{-6}$	- 1,25	

Eingeg. 10. Januar 1944. [A. 7.]

¹¹⁾ Dies geschieht am besten, indem man zunächst die Extinktion der Ausgangslösung ($2,5 \text{ mg}$ in 100 cm^3) mißt und dann zu einem bestimmten Volumen der Lösung eine berechnete Menge CCl_4 dazugibt; die zuzugebende Menge CCl_4 wird berechnet, indem man voraussetzt, daß sich innerhalb eines kleinen Konzentrationsintervalls die Extinktion linear mit der Konzentration ändert.

¹²⁾ G. Kortüm, Chem. Technik 15, 167 [1942].

¹³⁾ Die Lösung läßt sich auch aus einer konzentrierteren, unter H_2SO_4 im Dunkeln aufbewahrten (s. oben) Vorratslösung herstellen. Es hat sich aber als nötig erwiesen, die verdünnte Lösung an jedem Tage neu herzustellen.

Indicator durchzuführen. Die Einwirkung reduzierender Verunreinigungen des Wassers auf $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist erheblich geringer als auf KMnO_4 und gestattet eine scharfe Titration auch mit $\text{n}/_{50}$ -Lösungen. Nunmehr können auch bei ausgesprochenen Abwässern Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den jodometrischen Verfahren erzielt werden.

Die jodometrischen Verfahren werden im wesentlichen in zwei Ausführungsformen angewandt: nach der ursprünglichen Vorschrift von Winkler und nach den „Einheitsverfahren“³⁾. Erstere liefert nur bei reinen Wässern richtige Ergebnisse, da

³⁾ Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung, Fachgruppe für Wasserchemie im V.D.Ch. Verlag Chemie, Berlin 1936.

das in Freiheit gesetzte Jod der reduzierenden Wirkung der Verunreinigungen des Wassers ausgesetzt ist; die „Einheitsverfahren“ vermeiden diesen Fehler, indem der durch KHCO_3 luftbeständig gemachte Mangan-Niederschlag zunächst durch Dekantieren oder Absaugen vom Probenwasser getrennt wird und erst dann durch Ansäuern das Jod in Freiheit gesetzt wird.

Die Ergebnisse der neuen oxydimetrischen Arbeitsweise können nun mit beiden jodometrischen Verfahren in Einklang gebracht werden. Läßt man nämlich den Eigenverbrauch des Wassers an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ unberücksichtigt, so erhält man Zahlen, die normalerweise mit denen des alten *Winkler*-Verfahrens übereinstimmen. Erfasst man dagegen den $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Verbrauch der Wasserprobe durch eine Titration gleichzeitig mit der Gehaltsbestimmung der Eisen (II)-ulfat-Lösung, so erhält man Übereinstimmung mit den Zahlen der „Einheitsmethoden“ (s. Tabelle).

Arbeitsweise: Die Wasserprobe wird unter Vermeidung von Luftzutritt in eine Glasstöpselflasche von etwa 100 cm³ eingefüllt, deren Rauminhalt vorher auf 1 cm³ genau bestimmt worden ist. Man fügt in der früher¹⁾ beschriebenen Weise genau 3,00 cm³ $\frac{1}{100}$ FeSO₄-Lösung, die mit CaSO₄ gesättigt ist, zu, wirft 2 Plättchen (~0,3 g) Ätzkali zu, verschließt luftfrei und schüttelt 1 min. Hat sich der Niederschlag nach einigen Minuten ruhigen Stehens gut abgesetzt, so fügt man mittels einer bis zum Flaschenboden eingetauchten Pipette 10 cm³ eines Gemisches aus 2 Vol. 50%iger Schwefelsäure und 1 Vol. 70–80%iger Phosphorsäure (bei Abwässern mit einem KMnO₄-Verbrauch über 100 mg/l besser nur 10 cm³ 50%iger Schwefelsäure) zu, verschließt erneut und schüttelt. Ist dagegen vor dem Säurezusatz etwas Niederschlag im oberen Teil der Flasche geblieben, so wird der Flaschenhals durch Aufträufeln der Säure gefüllt, mit einem Gummipfännchen verschlossen und geschüttelt. Der Inhalt der Flasche wird in einen *Erlenmeyer*-Kolben umgegossen, mit wenig dest. Wasser nachgespült, mit weiteren 10 cm³ 50%iger Schwefelsäure und 4 Tropfen einer 1%igen Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure versetzt und sofort unter lebhaftem Schütteln mit $\frac{1}{50}$ K₂Cr₂O₇-Lösung (0,9804 g getrocknetes reinstes Salz auf 1 l gelöst) titriert. In der Nähe des Umschlagpunktes wird die Flüssigkeit graugrün; man setzt nun langsam tropfenweise Bichromat-Lösung zu, bis der entstehende bläulich-violette Farbton beim Umschütteln auch nach 10 s nicht mehr verschwindet. Der Umschlag ist nach einiger Übung auch bei künstlichem Licht auf 1–2 Tropfen scharf zu erkennen.

Zur Blindwertbestimmung wird die gleiche Menge Wasserprobe mit 20 cm³ Säuregemisch versetzt, 3,00 cm³ $\frac{1}{100}$ FeSO₄-Lösung hinzupipettiert, 4 Tropfen Diphenylamin-Lösung zugesetzt und in gleicher Weise titriert. Soll zwecks Erzielung einer Übereinstimmung mit dem alten Verfahren nach *Winkler* der Eigenverbrauch des Wassers an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ unberücksichtigt bleiben, so werden zur Titerstellung der FeSO₄-Lösung 3,00 cm³ mit 10 cm³ Schwefelsäure-Phosphorsäure-Mischung und 50 cm³ dest. Wasser versetzt, 4 Tropfen Diphenylamin-Lösung zugesetzt und titriert. **Berechnung:**

$$\text{mg O}_2/\text{l} = \frac{\text{cm}^3 \frac{1}{50} \text{ Blindw.} - \text{cm}^3 \frac{1}{50} \text{ Hauptvers.}}{\text{cm}^3 \text{ Flascheninhalt} - 3 \text{ cm}^3} \cdot 160$$

Oxydimetrische Titration des Mangancarbonat-Niederschlags.

Die immerhin zeitraubenden Maßnahmen des Einheitsverfahrens zur Entfernung des Probenwassers werden durch das beschriebene oxydimetrische Verfahren vermieden, nach welchem auch bei stärker verunreinigten Wässern deren Eigenverbrauch an Oxydationsmittel gleichzeitig mit der Titerstellung erfasst wird.

Will man aber trotzdem die Arbeitsbedingungen des Einheitsverfahrens beibehalten, so kann nach dem Abtrennen des Probenwassers vom Mangan-Niederschlag dieser sehr einfach und rasch ebenfalls mit FeSO₄-Lösung titriert werden, wodurch der Zusatz von Jodkalium auch in diesem Falle entbehrlich wird.

Man löst das Mangancarbonat in 40%iger Phosphorsäure, wobei sich eine rötlich-violette Lösung von Mangan-(III)-phosphat — MnPO_4 — bildet, die nach Zusatz von Diphenylamin rasch und ungemein scharf mit $\frac{1}{100}$ FeSO₄-Lösung von Tiefblau auf Grün titriert werden kann. Der Verbrauch entspricht bei normalen Wässern sehr genau dem an $\frac{1}{100}$ Na₂S₂O₃. Nur bei ausgesprochen trüben und unreinen Wässern war der jodometrisch gefundene O₂-Gehalt um wenige zehntel Prozent höher, da die mit dem Mangancarbonat mitgerissenen Trübungsstoffe offenbar auf Mn-(III)-Ion stärker einwirken als auf freies Jod. Ebenso traten geringe, aber merkliche Abweichungen bei hohem Gehalt an Fe-(II)-Ion auf, da dieses auf Jod nicht einwirkt, Mangan-(III)-Ion dagegen reduziert. Umgekehrt wirkt Eisen-(III)-Ion auf Mn-(III)-Ion nicht ein, während es aus Jodkalium Jod in Freiheit setzt und einen erhöhten O₂-Gehalt vortäuscht.

Arbeitsweise: Eine 100-cm³-Wasserprobe wird in der üblichen Weise mit MnCl₂ und KOH versetzt, der Niederschlag mit KHCO₃ luftbeständig gemacht, nach gutem Absetzen die überstehende, meist etwas trübe Flüssigkeit durch einen Glasfildertiegel Nr. 3 abfiltriert, wobei der größte Teil des Niederschlages mit wenig Wasser in der Flasche bleibt. Ohne den meist geringen Niederschlag völlig trocken auszuwaschen, wird er mit ~3 cm³ 40%iger Phosphorsäure übergossen, die Lösung in die Flasche gespült und mit ~10 cm³ Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag in der Flasche wird mit weiteren 7 cm³ Phosphorsäure gelöst, 1 Tropfen einer 1%igen Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure zugegeben und die tiefviolette Lösung sofort in der Flasche mit $\frac{1}{100}$ FeSO₄-Lösung titriert, bis der Farbumschlag auf Grün eingetreten ist.

$$1 \text{ cm}^3 \frac{1}{100} \text{ FeSO}_4\text{-Lösung} = 0,08 \text{ mg O}_2.$$

Tabelle 1. Sauerstoff-Gehalt mg O₂/l.

Probe	KMnO ₄ -Verbrauch (mg/l)	Jodometrisches Verfahren		Oxydimetrisches Verfahren		
		nach <i>Winkler</i>	Einheitsmethode	MnPO ₄	ohne Blindwert	mit Blindwert
Dest. Wasser, luftgesättigt	13	9,45	9,55	9,54	9,53	9,53
Leitungswasser	19	7,9	8,0	8,02	7,85	7,85
Grundwasser, (stark Fe ⁺⁺ -halt.)	40	0,25	0,65	0	0,10	0,6
Flußwasser I	107	5,15	5,75	5,60	5,2	5,65
Flußwasser I m. Luft gesättigt	—	10,8	11,7	11,5	11,0	11,5
Flußwasser II	187	12,2	12,7	12,4	12,2	12,85
Fabrikabwasser	250	—	7,9	7,5	—	7,7

Zur oxydimetrischen Sauerstoff-Bestimmung in Gasen.

Auch bei dem kürzlich veröffentlichten²⁾ Verfahren zur oxydimetrischen Sauerstoff-Bestimmung in Gasen wurde durch Verwendung eines geeigneten Redox-Indicators (in diesem Falle Ferroin Merck, $\frac{1}{40}$ -Lösung) und Titration mit $\frac{1}{100}$ KMnO₄-Lösung die Genauigkeit derart erhöht, daß nunmehr bei sauerstoff-armen Gasen auch in der 100-cm³-*Bunte*-Bürette bei einer Schüttelzeit von 10 min der Titrationsfehler auf unter 0,01, der Gesamtfehler auf etwa 0,01–0,02 Einheiten der O₂-Prozente herabgesetzt werden konnte.

Als Schaummittel hat sich im vorliegenden Fall das bekannte Netzmittel Nekal BX der I. G. Farbenindustrie A.-G. bewährt.

Für die Sauerstoff-Bestimmung in Gasen unter 1% O₂ hat sich folgende Arbeitsweise als praktisch erwiesen:

Eine trockene 100-cm³-*Bunte*-Bürette wird ohne Verwendung von Sperrwasser mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt, der Überdruck durch den seitlichen, von der Vase mit Wasser gefüllten Rohr-ansatz abgelassen. Temperatur und Barometerstand werden notiert. Man pipettiert in die leere Vase 10 cm³ FeSO₄-Lösung ($\frac{1}{20}$ bei Gasen von 1–0,1% O₂, $\frac{1}{50}$ bei Gasen unter 0,1% O₂), bläst diese mittels eines auf die Vase aufgesetzten durchbohrten Gummistopfers mit Schlauchansatz möglichst vollständig und luftfrei in die Bürette und entläßt den Überdruck des Gases ins Freie. Auf gleiche Weise werden 1 cm³ einer 1%igen Nekal-BX-Lösung und 1 cm³ einer 5%igen CaCl₂-Lösung eingeführt, ebenso zuletzt 4 cm³ 10%iger (bei $\frac{1}{20}$ FeSO₄ 25%iger) KOH. Der Überdruck des Gases wird wieder oben abgelassen und die Bürette 10 min sehr kräftig in der Längsrichtung geschüttelt. Hierauf setzt man durch den Trichter 5 cm³ 50%iger Schwefelsäure zu, mischt, läßt die Lösung vollständig in einen kleinen Titrierkolben ab und spült die Bürette einmal mit 5 cm³ 50%iger Schwefelsäure und einmal mit 5 cm³ Wasser unter kreisender Bewegung der Bürette nach. Man setzt ferner 5 cm³ 10%iger MnSO₄-Lösung sowie 4 Tropfen Ferroin-Lösung (Merck, $\frac{1}{40}$) zu und titriert mit $\frac{1}{100}$ KMnO₄-Lösung bis zum Farbumschlag von Rotgelb nach Blau. Die letzten Tropfen (kenntlich an einer rosa Zwischenfarbe) werden sehr langsam (alle 10 s) unter ständigem Schütteln zugesetzt; falls man übertitriert hat, kann mit $\frac{1}{100}$ FeSO₄ zurücktitriert werden. Der Farbumschlag ist durch das Schaummittel etwas verzögert, ist aber auf 1–2 Tropfen scharf zu erkennen.

Die Bestimmung des Blindwertes erfolgt unter Berücksichtigung des in den Reagentien enthaltenen Sauerstoffs.

In einen kleinen *Erlenmeyer*-Kolben werden 10 cm³ der FeSO₄-Lösung, 1 cm³ Nekal- und 1 cm³ CaCl₂-Lösung pipettiert, ein kräftiger Strom eines sauerstoff-freien Gases (H₂, N₂) darübergeleitet und ohne den Gasstrom abzustellen 4 cm³ der KOH zugefügt, gemischt, 1 min ruhig einwirken gelassen, 5 cm³ der Schwefelsäure zugefügt und erst dann der Gasstrom abgestellt. Man setzt noch 5 cm³ 50%iger Schwefelsäure und 5 cm³ Wasser zu, ferner 5 cm³ MnSO₄-Lösung und 4 Tropfen Ferroin und titriert wie oben. **Berechnung:**

$$\% \text{ O}_2 = \frac{\text{cm}^3 \frac{1}{100} \text{ KMnO}_4 \text{ Blindversuch} - \text{cm}^3 \text{ Hauptversuch}}{\text{cm}^3 \text{ Gasvol. (0° 760 mm)}} \cdot 5,6.$$

Das Gasvolumen ergibt sich aus dem Gesamthalt der *Bunte*-Bürette abzüglich 16 cm³ für die eingeführten Reagentien.

Eingeg. 23. Februar 1944. [A. 6.]