

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. NH₃-Lösung zu entfernen. Er empfiehlt jedoch diese Methode nicht, weil NH₃-Lösung, selbst aus doppelt dest. H₂O und frisch dest. NH₃ hergestellt, angeblich stets mit Dithizon noch geringe Zink-Reaktion zeigt. Wir haben aus NH₃-Gas und Leitfähigkeitswasser frisch hergestellte NH₃-Lösung mit Dithizon geschüttelt und konnten ebenfalls eine deutliche Rotfärbung beobachten. Wenn man jedoch das NH₃ mit verd. Essigsäure, die vorher durch Schütteln mit Dithizon-Lösung gereinigt wurde, neutralisiert und in gepufferter Lösung (pH ~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

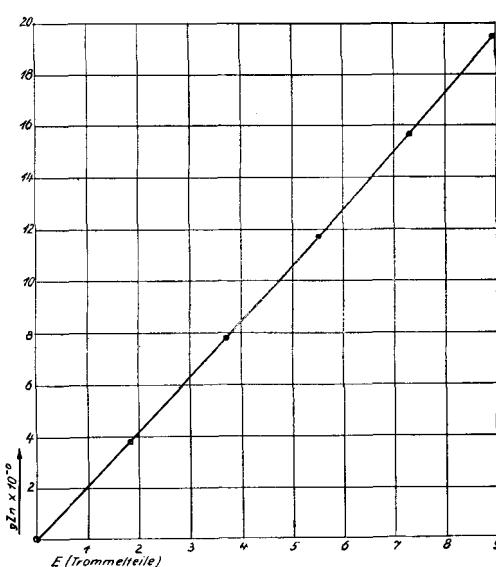


Abb. 3. Eichkurve.

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.

sollte. Beide Punkte werden durch die folgende Mischfa r b e n m e t h o d e berücksichtigt.

Meßprinzip und Arbeitsvorschrift.

Die Zink-Lösung von pH ~6 wird mit 25 cm³ Dithizon-Lösung bekannter Extinktion ($c \sim 1 \cdot 10^{-4}$ 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.

¹⁰⁾ Es gelingt sogar, eine Zinkdithizon-Lösung durch sehr häufiges Schütteln mit immer neuen Portionen Na₂S-Lösung fast völlig zu entfärbten.

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 jod-haltiger 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 KMnO₄, sondern mit K₂Cr₂O₇-Lösung und Diphenylamin-Schwefelsäure als Redox-

Erforderliche Reagenzien.

1. Dithizon, CCl ₄	5. KCN 5%ig
2. HCl 5n, KClO ₃	6. HCl 1n
3. NH ₃ 12,5%ig	7. Natriumacetat 5%ig
4. Ammoniumoxalat 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 KClO ₃ (5.)
35 cm ³ HCl (6.)

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

2,5 mg Dithizon werden in 100 cm³ CCl₄ 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 CCl₄ auf eine Extinktion von $E = 0,3$ gebracht¹¹⁾, gemessen bei 546 m μ im 5-mm-Trog gegen reines CCl₄ und unter Berücksichtigung des Trogfehlers^{12,13)}.

0,1 g der Zink-haltigen Legierung werden in 10 cm³ 5 n-HCl gelöst und nach Beendigung der Gasentwicklung in der Hitze mit 0,1 g KClO₃ 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-cm³-Kolben, bei kleineren Mengen im 500-cm³-Kolben). Die Lösung wird filtriert zur Entfernung u. U. vorhandener Trübungen (z. B. SiO₂), wobei die zuerst durchlaufenden Anteile verworfen werden.

10 cm³ der Zink-haltigen Lösung werden in einem 100 cm³ fassenden Schütteltrichter mit kurzem Ablaufrohr mit 25 cm³ Pufferlösung (pH ~6) und 30 cm³ Tarngemisch nach Fischer (s.o.) versetzt. In einen kleinen Erlenmeyer pipettiert man 25 cm³ der bereiteten Dithizon-Lösung ($E_{546} = 0,3$). Mit dieser Lösung wird im Schütteltrichter in 5 Anteilen zu $\sim 5 \text{ cm}^3$ extrahiert, indem man jedesmal etwa 1 min kräftig schüttelt und die CCl₄-Phase dann in ein trockenes Körbchen 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 trocknes Körbchen filtriert.

Zur Herstellung der Vergleichslösung werden 25 cm³ genau so behandelt, jedoch ohne die 10 cm³ Zink-Lösung, wobei es hier genügt, nur einmal mit dem gesamten Anteil zu extrahieren (~1 min).

Nach diesem Verfahren durchgeföhrte Messungen sind auf $\pm 1\%$ der gemessenen Extinktion reproduzierbar. Die Fehlgrenze 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 Fremdmetall.

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

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

¹¹⁾ Dies geschieht am besten, indem man zunächst die Extinktion der Ausgangslösung (2,5 mg in 100 cm³) mißt und dann zu einem bestimmten Volumen der Lösung eine berechnete Menge CCl₄ dazugibt; die zugegebene Menge CCl₄ 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 H₂SO₄ 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 K₂Cr₂O₇ ist erheblich geringer als auf KMnO₄ und gestattet eine scharfe Titration auch mit $n/50$ -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“¹⁴⁾. Erstere liefert nur bei reinen Wässern richtige Ergebnisse, da

¹⁴⁾ Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung, Fachgruppe für Wasserchemie im VDCh. 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 Glassäfteflasche 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 $n/_{10}$ FeSO_4 -Lösung, die mit CaSO_4 gesättigt ist, zu, wirft 2 Plätzchen ($\sim 0,3$ g) Ätzkali zu, verschließt luftfrei und schüttelt 1 min. Hat sich der Niederschlag nach einigen Minuten ruhen Stehen 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 KMnO_4 -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 Gummiplättchen 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 $n/_{50}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung (0,9804 g getrocknetes reinstes Salz auf 1 l gelöst) titriert. In der Nähe des Umschlagspunkt wird die Flüssigkeit graugrün; man setzt nun langsam tropfenweise Bichromat-Lösung zu, bis der entstehende bläulich-violette Farnton 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 $n/_{10}$ FeSO_4 -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 FeSO_4 -Lösung 3,00 cm³ mit 10 cm³ Schwefelsäure-Phosphorsäure-Mischung und 50 cm³ dest. Wasser versetzt, 4 Tropfen Diphenylamin-Lösung zugesetzt und titriert. Berechnung:

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

Oxydimetrische Titration des Mangancarbonat-Niederschlages.

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 FeSO_4 -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 $n/_{100}$ FeSO_4 -Lösung von Tiefblau auf Grün titriert werden kann. Der Verbrauch entspricht bei normalen Wässern sehr genau dem an $n/_{100}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Nur bei ausgesprochen trüben und unreinen Wässern war der jodometrisch gefundene O_2 -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 O_2 -Gehalt vortäuscht.

Arbeitsweise: Eine 100-cm³-Wasserprobe wird in der üblichen Weise mit MnCl_2 und KOH versetzt, der Niederschlag mit KHCO_3 luftbeständig gemacht, nach gutem Absetzen die überstehende, meist etwas trübe Flüssigkeit durch einen Glasfiltertiegel Nr. 3 abfiltriert, wobei der größte Teil des Niederschlages mit wenig Wasser in der Flasche bleibt. Ohne den meist geringen Niederschlag völlig trockenzusaugen, wird er mit $\sim 3 \text{ cm}^3$ 40%iger Phosphorsäure übergossen, die Lösung in die Flasche gespült und mit $\sim 10 \text{ cm}^3$ 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 tief-violette Lösung sofort in der Flasche mit $n/_{100}$ FeSO_4 -Lösung titriert, bis der Farbumschlag auf Grün eingetreten ist.

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

Tabelle 1. Sauerstoff-Gehalt mg O_2/l .

Probe	KMnO_4 -Verbrauch (mg/l)	Jodometrisches Verfahren		Oxydimetrisches Verfahren	
		nach Winkler	Einheitsmethode	MnPO_4	ohne Blindwert
Dest. Wasser, luftgesättigt . . .	13	9,45	9,55	9,54	9,53
Leitungswasser	19	7,9	8,0	8,02	7,85
Grundwasser, (stark Fe-halt.)	40	0,25	0,65	0	0,10
Flußwasser I	107	5,15	5,75	5,60	5,2
Flußwasser I, Luft gesättigt . . .	—	10,8	11,7	11,5	11,0
Flußwasser II	187	12,2	12,7	12,4	12,2
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, $n/_{40}$ -Lösung) und Titration mit $n/_{100}$ KMnO_4 -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 O_2 -Prozent 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% O_2 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 Rohrabsatz abgelassen. Temperatur und Barometerstand werden notiert. Man pipettiert in die leere Vase 10 cm³ FeSO_4 -Lösung ($n/_{20}$) bei Gasen von 1—0,1% O_2 , $n/_{50}$ bei Gasen unter 0,1% O_2 , bläst diese mittels eines auf die Vase aufgesetzten durchbohrten Gummistopfers mit Schlauchansatz möglichst vollständig und luftfrei in die Bürette und entlädt den Überdruck des Gases ins Freie. Auf gleiche Weise werden 1 cm³ einer 1%igen Nekal-BX-Lösung und 1 cm³ einer 5%igen CaCl_2 -Lösung eingeführt, ebenso zuletzt 4 cm³ 10%iger (bei $n/_{20}$ FeSO_4 , 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 Titrerkolben 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 MnSO_4 -Lösung sowie 4 Tropfen Ferroin-Lösung (Merck, $n/_{40}$) zu und titriert mit $n/_{100}$ KMnO_4 -Lösung bis zum Farbumschlag von Rotgelb nach BläUBLAU. Die letzten Tropfen (kenntlich an einer rosa Zwischenfarbe) werden sehr langsam (alle 10 s) unter ständiger Schütteln zugesetzt; falls man übertitriert hat, kann mit $n/_{100}$ FeSO_4 zurücktitriert werden. Der Farbumschlag ist durch das Schaummittel etwas verzögert, ist aber auf 1—2 Tropfen scharf zu erkennen.

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

In einen kleinen *Erlenmeyer*-Kolben werden 10 cm³ der FeSO_4 -Lösung, 1 cm³ Nekal- und 1 cm³ CaCl_2 -Lösung pipettiert, ein kräftiger Strom eines sauerstoff-freien Gases (H_2 , N_2) darüber geleitet 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 MnSO_4 -Lösung und 4 Tropfen Ferroin und titriert wie oben. Berechnung:

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

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

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