

# Anwendung der elektrochemischen Sauerstoff-Messung

Von Prof. Dr.-Ing. F. TÖDT

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Es wird eine Anleitung zur praktischen Anwendung der elektrochemischen Sauerstoff-Messung gegeben. Eine kurze Besprechung der bisher erfolgreich bearbeiteten Anwendungsgebiete zeigt, daß die Methode den verschiedensten Anforderungen angepaßt werden kann.

Das Prinzip der elektrochemischen Sauerstoff-Messung beruht auf dem Befund, daß die Stromdichte geeignet zusammengestellter galvanischer Elemente unter bestimmten Versuchsbedingungen als exaktes Maß für den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff verwendet werden kann. Gegenüber der chemischen Sauerstoff-Bestimmung (z. B. nach Winkler) sind die Einfachheit und Schnelligkeit (sofortiges Ablesen oder automatische Registrierung der Stromstärke) sowie die zeitlich lückenlose Erfassung von Sauerstoff-Konzentrationsänderungen bemerkenswert.

Das Verfahren hat sich daher in den letzten Jahren wachsend neue teils technisch, teils wissenschaftlich wichtige Anwendungsgebiete erobert.

## 1. Elektrochemische Grundlagen

Eine direkte potentiometrische Sauerstoff-Messung scheitert daran, daß an einer Sauerstoff-Elektrode (z. B. an einer in einen Sauerstoff-haltigen Elektrolyten tauchenden Platin-Elektrode) sich kein konstantes Potential einstellt. Dagegen ist die Stromlieferung galvanischer Elemente für quantitative Sauerstoff-Bestimmungen verwendbar, wenn durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen der einzige stromliefernde Vorgang die Reduktion des gelösten Sauerstoffs an der edleren Elektrode ist. Diese kathodische Sauerstoff-Reduktion wird in der Elektrochemie als Depolarisation bezeichnet. Der primäre Vorgang hierbei besteht darin, daß sich das unedlere Metall des galvanischen Elements unter Bildung von Metallionen auflöst und die hierbei freigesetzten Elektronen an der edleren Elektrode den Sauerstoff reduzieren. Wie diese Reduktion im einzelnen verläuft, ist noch weitgehend ungeklärt. Es werden hierfür weit über 20 Reaktionsmöglichkeiten angegeben<sup>1)</sup>. Neuerdings nimmt man an, daß die durch die anodische Metallauflösung frei gewordenen Elektronen mit Sauerstoff und Wasser direkt  $\text{OH}^-$ -Ionen bilden. Für die Praxis der elektrochemischen Sauerstoff-Messung kann als Mechanismus die kathodische Sauerstoff-Reduktion als bedeutungslos angesehen werden. Wesentlich ist nur, daß zwischen dem elektrochemischen Sauerstoff-Umsatz und der gemessenen Stromstärke tatsächlich eine exakte und reproduzierbare Beziehung besteht. Wie gezeigt werden konnte<sup>2-6)</sup>, trifft das zu, wenn die folgenden Bedingungen eingehalten werden.

Das Kathodenpotential darf nicht so unedel werden, daß eine Stromlieferung durch eine direkte Wasserstoff-

Entwicklung eintreten kann. Die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Grenzpoteziale, bei denen nach der Spannungsreihe theoretisch eine Wasserstoff-Entwicklung gerade eben beginnen kann, ergeben sich durch Multiplikation des  $p_{\text{H}}$ -Wertes der zu messenden Lösung mit 58 Millivolt. Bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert 9 ist man also bei Kathodenpotentialen, die edler sind als -506 Millivolt (bezogen auf das Normalwasserstoffpotential) absolut sicher vor zu hohen Strömen infolge von Wasserstoff-Entwicklung. Eine Überspannung verschiebt dieses Grenzpotezial nach der unedlen Seite. Eine gleiche Verschiebung tritt dadurch ein, daß durch den kathodischen Strom die Lösung unmittelbar an der Elektrodenfläche alkalisch wird.

Die Potentialdifferenz der Sauerstoff-Meßkette muß immer so groß bleiben, daß ein für die Messung ausreichender Sauerstoff-Strom fließen kann. Das ist dann der Fall, wenn die Anode genügend unpolarisierbar bleibt, also sich nicht im Laufe der Zeit veredelt. Weiterhin dürfen keine Ionen mit kleiner Abscheidungsspannung wie z. B. Kupfer-Ionen, anwesend sein, da diese neben dem Sauerstoff-Strom einen zusätzlichen Strom bewirken. Die Messung muß ferner unabhängig vom  $p_{\text{H}}$ -Wert sowie von der Anwesenheit irgendwelcher im Elektrolyten gelösten Substanzen verlaufen, was innerhalb sehr weiter Grenzen der Fall ist.

## 2. Einzelheiten der elektrochemischen Sauerstoff-Messung

Wegen der neuartigen und spezifischen Methodik gelang es nicht allen Bearbeitern, einen vollen Erfolg zu erzielen. Es sei daher noch einmal gezeigt, wie selbst bei ungünstigen Bedingungen Sauerstoff genau und empfindlich gemessen werden kann.

### Flüssigkeitsbewegung

Da es sich bei der elektrochemischen Sauerstoff-Messung um die Bestimmung von Diffusionsströmen (Grenz- bzw. Restströme) handelt, muß zur Erzielung quantitativer Ergebnisse eine gleichmäßige Flüssigkeitsbewegung vorhanden sein. Dies wird entweder erreicht durch gleichmäßige Durchströmung (Durchflußgefäß) oder durch eine in Bild 1

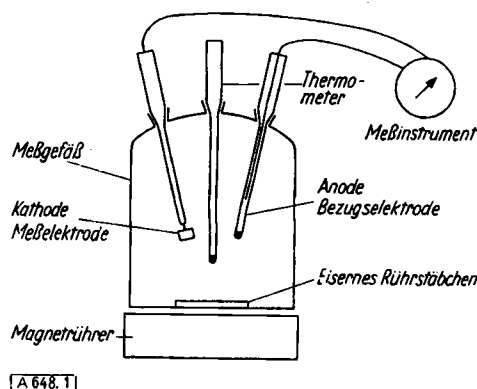


Bild 1. Schema des Meßgerätes

<sup>1)</sup> Gally u. Spooner: The electrode potential behavior of corroding metals in aqueous solutions. Oxford 1938, Clarendon Press, S. 56.

<sup>2)</sup> K. Damaschke, F. Tödt, D. Burk u. O. Warburg: „An electrochemical demonstration of the energy cycle and maximum quantum yield in photosynthesis“, Biochim. Biophys. Acta 12, 347 [1953].

<sup>3)</sup> F. Tödt, R. Lenschau, W. Neudert u. K. Junkmann: „Anwendung der elektrochem.  $\text{O}_2$ -Messung z. Beobachtung bakteriolog. Stoffwechselvorgänge“, Z. Naturforsch. 9b, 607 [1954].

<sup>4)</sup> F. Tödt, K. Damaschke u. L. Rothbühl: „Die elektrochemische Messung von Sauerstoff-Umsätzen bei der Photosynthese“, Biochem. Z. 325, 210–222 [1954].

<sup>5)</sup> F. Tödt u. K. Stoklossa: „Elektrochem. Messung d. Oxydationsgeschw. von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  und  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  durch gelösten Sauerstoff“, Z. Elektrochem. 58, 354–359 [1954].

<sup>6)</sup> F. Tödt: „Messung d. kathod. Sauerstoff-Reduktion durch geeignete Modellelemente“, ebenda 56, 163–69 [1952].

schematisch dargestellte Magnetrührung in einem von der Luft abgeschlossenen Meßgefäß, in welches durch Glaschliffe die eigentliche Meßelektrode (edlere Elektrode, Kathode) und die Gegenelektrode (unedlere Elektrode, Anode) eingeführt sowie die zu messenden Lösungen eingefüllt werden.

### Eichung

Die zur Messung erforderliche Beziehung zwischen den erhaltenen Stromstärkewerten und dem Sauerstoff-Gehalt erhält man aus einer Eichkurve. Zur Aufstellung dieser Kurve muß für mehrere genügend weit auseinanderliegende bekannte Sauerstoff-Werte jeweils der zugehörige Stromstärkewert abgelesen werden. Die Aufgabe besteht also zunächst darin, sich Lösungen bekannter Sauerstoff-Gehalte herzustellen. Man bestimmt zunächst den ursprünglich vorhandenen Sauerstoff-Gehalt (Luftsättigungswert 9,3 mg Sauerstoff im Liter bei 20 °C) nach der *Winkler-Methode*, setzt dann durch Stickstoff- oder Kohlensäure-Einleiten den Sauerstoff-Gehalt herab und ermittelt jedesmal wieder den Sauerstoff nach *Winkler* sowie die zugehörigen Stromwerte. Dieses von uns kaum noch benutzte Eichverfahren ist umständlich und hat den Nachteil, daß gerade bei den immer mehr in den Vordergrund tretenden biochemischen und biologischen Anwendungsgebieten die *Winkler-Methode* in den meisten Fällen versagt.

Wesentlich einfacher ist das Durchleiten von Gasen mit bekanntem Sauerstoff-Gehalt durch die Lösung. Man kann zwei Gase bekannten Sauerstoff-Gehalts (z. B. Luft und Reinstickstoff) miteinander mischen und durch die Flüssigkeit leiten. Da einem bekannten  $O_2$ -Gehalt des Gases ein bestimmter  $O_2$ -Gehalt der Flüssigkeit entspricht, ist die Eichung hierdurch gegeben.

Die bei weitem eleganteste und einfachste Eichung besteht in der Zudosierung einer Lösung mit bekanntem Sauerstoff-Gehalt mit einer mittels Schliff aufgesetzten Pipette. Diese Methode ist so lange ohne Korrektur anwendbar, als die zugesetzte Menge klein im Verhältnis zum Gefäßvolumen ist. Ein Gasraum darf sich hierbei nicht oberhalb der Lösung befinden. Um höhere Sauerstoff-Gehalte in der Lösung zu erhalten, dosiert man Sauerstoff-gesättigte wäßrige Lösungen (40 mg  $O_2$ /l) oder Sauerstoff-gesättigte Methanol-Lösung (230 mg  $O_2$ /l). Bei Sauerstoff-Sättigung der Zugabelösung muß für die Aufrechterhaltung der Sauerstoff-Atmosphäre im Zugabegeräß gesorgt werden. Die Zugabeeichung gestattet es, zu jedem Zeitpunkt sich durch Zudosierung praktisch ohne Zeitverlust von der Richtigkeit der Eichung zu überzeugen. Für bestimmte elektrochemische Fragestellungen, welche über die meist ausreichende rein empirische Eichung hinausgehen, ist die Aufnahme von Stromdichtepotentialkurven wichtig. Um lineare Eichkurven zu erhalten und fehlerfrei zu messen, muß die zu verwendende Elektrodenkombination auf den  $p_H$ -Wert und die Leitfähigkeit der zu messenden Lösung abgestimmt werden.

### $p_H$ -Einfluß und Auswahl der Elektroden

Als Meßelektroden (edlere Elektroden) wurden bisher Platin, Gold, Nickel und Goldamalgam und als Bezugselektroden (unedlere Elektroden, Anode,) Zink, Eisen und Blei verwendet. Während in alkalischen Lösungen alle Elementkombinationen im großen und ganzen brauchbar sind, muß bei Platin-Eisen bereits bei schwach saurer Reaktion (unterhalb  $p_H = 6$ ) mit zusätzlichen Strömen in-

folge direkter Wasserstoff-Entwicklung gerechnet werden. Daher ist Eisen in diesem Fall durch Blei zu ersetzen. Beim Gold ist die Überspannung höher als bei Platin, so daß die Gefahr von Wasserstoff-Strömen verringert ist. Bei Platin, Gold und Nickel kann die Messung erst dann begonnen werden, wenn sich bei konstantem Sauerstoff-Gehalt ein konstanter Strom eingestellt hat. Der Grund hierfür ist die unvermeidliche Bedeckung mit Sauerstoff (Oxyd-Haut), welcher erst kathodisch reduziert werden muß. Vor Beendigung dieses Vorganges werden zu hohe Ströme gefunden. In den meisten Fällen verläuft dieser Abklingprozeß so rasch, daß die Messungen kaum beeinträchtigt werden. Außerdem kann man vor der Messung den Sauerstoff-Überschuß durch Kurzschließen der Elemente beseitigen. Praktisch frei von dieser Störung ist die Goldamalgam-Elektrode, bei welcher bereits nach 15 sec der richtige Wert sich eingestellt hat.

Durch Verwendung von Goldamalgam-Elektroden als Meßelektroden, welche eine hohe Überspannung haben, kann man in Kombination mit einer Zink-Elektrode bei  $p_H$ -Werten von 6 oder mehr messen, ohne zusätzliche Ströme durch direkte Wasserstoff-Entwicklung befürchten zu müssen. Zwischen  $p_H$  6 und 3,5 ist in Verbindung mit Goldamalgam Eisen und unterhalb  $p_H$  3,5 Blei als Anode brauchbar. Die Anoden werden meist durch ein Diaphragma von der Meßlösung getrennt und vorzugsweise in einer gesättigten KCl oder NaCl-Lösung untergebracht. Für Blei wird vorzugsweise Standardacetat als Elektrolyt im Anodenraum verwendet. Die Anoden sollen möglichst so ausgebildet sein, daß sie bis dicht an das Diaphragma heranreichen<sup>7)</sup>. Die Anordnung ist grundsätzlich erst dann meßfertig, wenn sich ein konstanter Strom eingestellt hat.

### Leitfähigkeit bzw. Salzgehalt

Bei einem Salzgehalt von 200 mg/l erhält man bei etwa 0,1 cm<sup>2</sup> Elektrodengröße bis zur Luftsättigung lineare Eichkurven<sup>7)</sup>. Mit abnehmendem Sauerstoff-Gehalt sinkt der Einfluß des Salzgehaltes, so daß man beim Arbeiten mit niedrigem Sauerstoff-Gehalt die Empfindlichkeit der Messung durch Vergrößerung der Meßelektrode steigern kann. Da die Salzgehalte fast immer etwa 1000 mg Salz im Liter oder mehr betragen, ist eine Einschränkung der Anwendungen durch zu niedrige Leitfähigkeit nicht vorhanden.

### Anwesenheit von Metallionen

Eine wesentliche Fehlerquelle, welche jedoch bei Kurzversuchen praktisch nicht stört, sind vorhandene, direkt abscheidbare Metallionen, z. B. Kupfer-Ionen. Es konnten bisher in sämtlichen sehr verschieden gelagerten Fällen elektrochemische Sauerstoff-Messungen bei Verwendung von doppelt destilliertem praktisch Schwermetall-freiem Wasser ohne besondere Schwierigkeit ausgeführt werden.

### Temperatur

Sämtlichen Elementkombinationen gemeinsam ist der Einfluß der Temperatur und Flüssigkeitsbewegung. Pro Grad Temperatursteigerung erhöhen sich die gemessenen Werte um 2–3 %, so daß für genaue Messungen konstante Temperaturen notwendig sind.

<sup>7)</sup> F. Tödt u. H. G. Todt, „Elektrochem. Best. des Sauerstoff-Gehaltes von Oberflächengewässern“, Vom Wasser, 20, 72–126 [1953], Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

### 3. Anwendungen der elektrochemischen Sauerstoffmessung

#### Sauerstoff-Spuren im Kesselspeisewasser von Hochdruckkraftwerken

Die erste technische Anwendung der Methode war die Registrierung des im Kesselspeisewasser gelösten Sauerstoffs, welcher eine Korrosionsgefahr bedeutet und sehr gering (etwa  $20 \mu\text{g O}_2/\text{l}$  oder weniger) gehalten werden muß. Dies ist aber ohne laufende Kontrolle nicht möglich. Als Meßelektrode dient eine Nickel-Kathode von  $5-7 \text{ cm}^2$ , die in einem eisernen Durchflußgefäß montiert ist. Letzteres dient gleichzeitig als Anode. Trotz extrem geringer Leitfähigkeit (meist weit unter  $10 \text{ mg NaCl/l}$ ) liegt die Stromstärke für  $20 \mu\text{g O}_2/\text{l}$  bei etwa 3 Mikroampere, kann also mit einfachen technischen Schreibgeräten ohne Verstärker registriert werden<sup>8)</sup>. In einer großen Anzahl meist deutscher Kraftwerke wird das Verfahren angewandt.

#### Sauerstoff-Lot

Eine weitere, bereits 1942<sup>9)</sup> veröffentlichte, aber erst in letzter Zeit restlos gelungene Anwendung, ist das sog. Sauerstoff-Lot (zum direkten und sofortigen Ablesen des Sauerstoff-Gehaltes in offenen Gewässern). Es handelt sich um eine einfache Tauchelektrode. Ohle (Hydrobiologische Anstalt der Max-Planck-Gesellschaft in Plön) hat mit dem Sauerstoff-Lot die Sprungschichten (plötzliches Absinken des Sauerstoff-Gehaltes auf annähernd Null in einer gewissen jahreszeitlich bedingten Tiefe) in den holsteinischen Seen untersucht und konnte zeigen, daß mit dem Sauerstoff-Lot reproduzierbare und quantitative Messungen möglich sind<sup>10, 11)</sup>. Bei der an Bedeutung ständig zunehmenden Kontrolle des Sauerstoff-Schwundes durch Verunreinigung mit Abwasser ist nach unseren neuesten Erfahrungen eine Sofortmessung<sup>7)</sup> wenige Sekunden nach

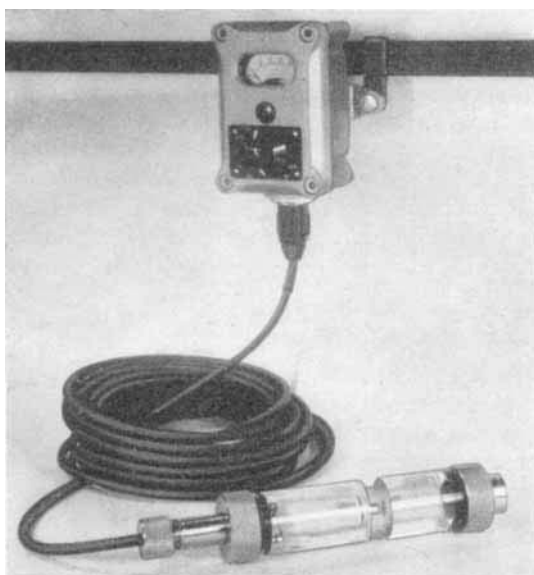


Bild 2

Sauerstoff-Lot (günstigste Form für Dauermessungen)

<sup>8)</sup> Freier, Tödt u. Wickert: „Selbstschreib. Sauerstoffmeßanlage z. Sauerstoffbest. im Wasser, insbes. für Hochdruckkraftwerke“, Chemie-Ing.-Technik 23, 325 [1951].

<sup>9)</sup> Tödt: „Grundlagen u. Anwend. der elektrochem. Best. des im Wasser gelösten Sauerstoffs“, Gesundheits-Ing. 65, 76 [1942].

<sup>10)</sup> Ohle: „Prüf. u. Anwend. der elektrochem. Sauerstoff-Best. für Gewässerunters.“, Vom Wasser 19, 99–123 [1953], Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

<sup>11)</sup> Ohle: „Chem. u. elektrochem. Best. des molekular gelösten Sauerstoffs d. Binnengewässer“, Mitt. Intern. Verein. Limnologie 3, 1–144 [1953].

Eintauchen möglich. Man benutzt dabei als Meßelektrode ein spezielles, festes Amalgam. Es läßt sich durch Verkleinerung der Meßelektrode auf etwa  $0,05 \text{ cm}^2$  für die meisten in Frage kommenden Gewässer eine gleiche und lineare Eichkurve aufstellen. Damit wird nunmehr das Sauerstoff-Lot (Bilder 2 und 3), welches im Laufe der letzten 10–15 Jahre eine größere Anzahl von Entwicklungsstufen durchgemacht hat, allen Ansprüchen gerecht werden.

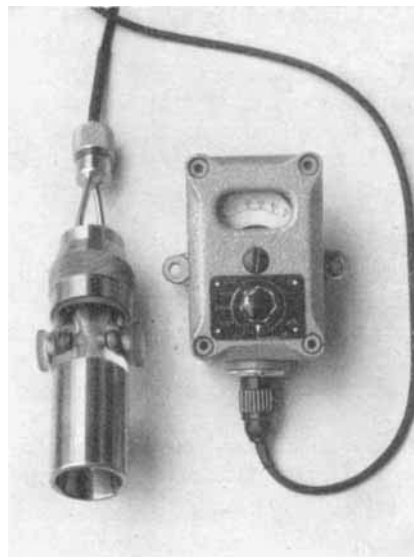


Bild 3

Sauerstoff-Lot (günstigste Form für Sofortmessungen)

#### Registrierung von Sauerstoff-Spuren in Gasen

Die Eichmethode durch Einleiten von Gasgemischen mit verschiedenen Sauerstoff-Anteilen, wurde, gemeinsam mit Teske (unveröffentlichte Untersuchungen), zu einer kontinuierlich arbeitenden Anordnung für die Gasanalyse entwickelt. Durch Abstimmung von Gefäßgröße bzw. Elektrolytmenge und Größe der Meßelektrodenoberfläche konnte schnelles Ansprechen auf  $\text{O}_2$ -Konzentrationsänderungen im Gas mit extrem hoher Empfindlichkeit der Messung verbunden werden. Mit einem normalen Punktschreiber als Anzeigegerät (Empfindlichkeit:  $10 \mu\text{A}$  auf 70 mm Skalenbreite) läßt sich jeder gewünschte Meßbereich zwischen  $0 \dots 0,002\%$  und  $0 \dots 21\% \text{ O}_2$  durch einfache Schaltungen herstellen. Die für die Anordnung benutzte Elementkombination Bleianode/saure Pufferlösung/Goldkathode wird durch die Trägergase  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Edelgase,  $\text{CO}_2$ , Kohlenwasserstoffe,  $\text{N}_2\text{O}$  u. ä., nicht beeinflusst. Durch eine Magnetrührung und einen eingebauten Thermostaten werden konstante Grundbedingungen geschaffen. Die wichtigste Anwendung des Verfahrens dürfte auf Grund der Empfindlichkeit die laufende Betriebskontrolle von Gasgemischen sein, bei denen der Sauerstoff-Gehalt in minimalen Grenzen gehalten werden muß (Synthesegase, Schutzatmosphären).

#### Sauerstoffgehalts-Änderungen durch Sauerstoff-verbrauchende Reaktionen

Das Verfahren gestattet es, den Verlauf sämtlicher Reaktionen zu registrieren, bei denen Sauerstoff entsteht oder verbraucht wird. So wurde die Sauerstoff-Aufnahme von zweiwertigem Eisen- und Manganhydroxyd in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, insbes. vom  $\text{pH}$ -Wert,

elektrochemisch gemessen. Die Ergebnisse zeigen sehr anschaulich, in welcher Weise man in kürzester Zeit mit einem Minimum an experimentellem Aufwand den kinetischen Verlauf solcher Vorgänge erfassen kann<sup>5)</sup>.

#### Belüftungskontrolle in der Penicillin-Herstellung

Ein besonders schwieriges Problem wurde der elektrochemischen Sauerstoff-Messung durch die Forderung der Hoechst Farbwerke gestellt, den Sauerstoff-Gehalt während des Wachstums der Kulturen zu prüfen. Wegen der ungünstigen Beschaffenheit der Nährlösungen versagten zunächst alle Elektrodenanordnungen. Nach langwierigen Versuchen gelangen Einzelmessungen während der Belüftung. Die Untersuchungen befinden sich noch im Fluß.

#### Sauerstoff-Messungen in der Brauerei

Der für Geschmack und Haltbarkeit wichtige Sauerstoff im Bier konnte in Zusammenarbeit mit dem Berliner Institut für Gärungsgewerbe ebenfalls elektrochemisch gemessen werden<sup>12)</sup>, und zwar sowohl während der Gärung als auch in den Druck- und Lagertanks sowie beim Abfüllen des Bieres. Es konnten sehr geringe Sauerstoff-Mengen (unter  $10 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ ) neben einem etwa 100000fachen Überschuß an reduzierenden Substanzen, titriert mit Permanganat, elektrochemisch gemessen werden. Die Ausgestaltung der Geräte ist noch im Fluß.

#### Messung der Atmungsgeschwindigkeit von Mikroorganismen sowie der Gift- und Reizwirkung

Hier liegt offenbar die größte und wichtigste Anwendungsmöglichkeit der elektrochemischen Sauerstoff-Messung überhaupt. Wie bereits die ersten Teilergebnisse mit Hefesuspensionen zeigen, ließ sich über die Atmungsgeschwindigkeit sowohl der Verlauf der Vermehrung im Betriebe als auch die Triebkraft der Hefe messen<sup>13)</sup>. Jede Änderung der Atmungsgeschwindigkeit ist sofort und einfach ablesbar, so daß Gift- und Reizwirkungen in ihrem zeitlichen Verlauf scharf gekennzeichnet werden können. Wie Bild 4 zeigt, liefert die Anzahl von Sekunden bis zur Giftwirkung sowie die Art der zeitlichen Ausbildung der

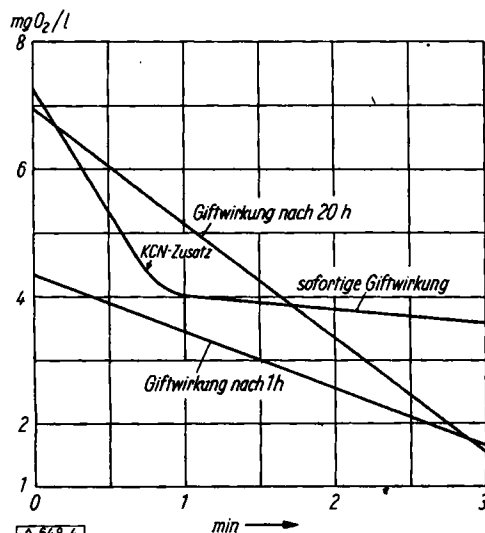


Bild 4  
Vergiftung von Hefe durch KCN 1 % Hefe + 1 % Glucose,  $5 \cdot 10^{-4}$  molar KCN

- <sup>12)</sup> Tödt, Woldt u. Koch: „Erfahrungen mit d. elektrochem. Sauerstoff-Best. im Brauereibetrieb“, Brauerei 37, 13. 9. 1952 (Wissenschaftl. Beilage).  
<sup>13)</sup> F. Tödt, R. Lescher u. H. Tarnow: „Betriebskontrolle durch elektrochem. Messung d. Atmungsgeschw. von Hefesuspensionen“, Z. Naturforsch. 9b, 743 [1954].

Giftwirkung charakteristische Merkmale. Über die ersten diesbezüglichen Resultate hat Bruchmann<sup>14)</sup> berichtet. Ein Beispiel für die Messung der Reizwirkung zeigt Bild 5. Über den elektrochemisch gemessenen enzymatischen und nicht enzymatischen Sauerstoff-Verbrauch bzw. die Oxydation von Vitamin C gibt Schenck einen Bericht<sup>15)</sup>.

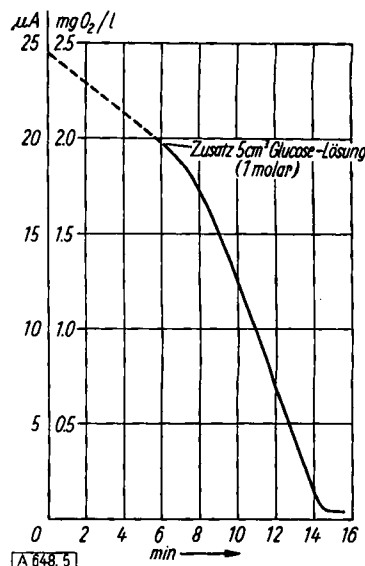


Bild 5  
Atmungsbeschleunigung der Grünalge *Chlorella* durch Glucose-Zusatz

Die Atmungsgeschwindigkeit von Staphylokokken-Kulturen wurde mit und ohne Penicillin-Zusatz in Gemeinschaft mit der Fa. Schering, Berlin, elektrochemisch gemessen. Bei einem bestimmten Penicillin-Zusatz zeigte sich zunächst eine sehr starke Beschleunigung der Atmung, welche dann allmählich in eine starke Atmungsverminderung überging<sup>3)</sup>. Jedenfalls konnte auf diesem Wege die antibiotische Wirkung sowie auch die jeweils vorhandene Organismenkonzentration (Keimzahl) gemessen werden.

#### Messung der Sauerstoff-Lieferung durch Photosynthese

Mit Warburg<sup>3)</sup> ließ sich die Photosynthese durch elektrochemische Sauerstoff-Messungen derart verfolgen, daß die durch die Grünalge *Chlorella* photosynthetisch entstandene Sauerstoff-Menge bereits im Laufe weniger Sekunden quantitativ gemessen werden konnte. Bei weiteren Versuchen schlug bereits durch einen Elektronenblitz von etwa  $1/1000$  sec (Bild 6) der Linienschreiber um mehrere

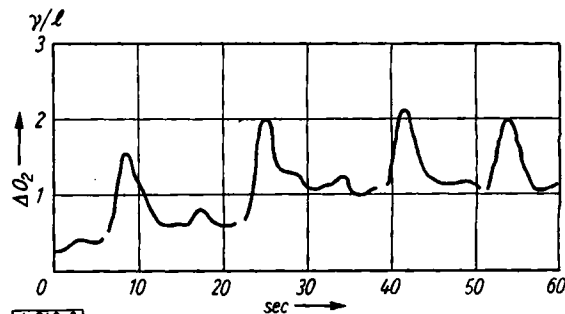


Bild 6  
Photosynthese durch Elektronenblitze von  $2 \times 10^{-4}$  sec

- <sup>14)</sup> G. Ewald u. E.-E. Bruchmann: „Elektrochem. Messung d. Atmung von Hefe bei Einwirkung von Azid und Jodacetat“, Biochem. Z. 324, 156–59 [1953].  
<sup>15)</sup> G. Schenck u. G. Berg: „Elektrochem. Sauerstoff-Messung“, Naturwiss. 41, 425 [1954].

Zentimeter aus<sup>4)</sup>). Die Empfindlichkeit bei diesen Versuchen lag bei etwa 0,4 µg Sauerstoff pro cm Instrumentenausschlag, entsprechend  $2 \times 10^{-8}$  Ampere bei einer Meßelektrodenoberfläche von 1 cm<sup>2</sup>. Nach neuen und noch nicht veröffentlichten Untersuchungen liefert ein Blitz von  $10^{-5}$  sec bereits eine genau meßbare Sauerstoff-Erhöhung durch Photosynthese.

### 3. Ausblick auf weitere Anwendungen

Falls man versuchen will, etwas über die Weiterentwicklung der elektrochemischen Sauerstoff-Bestimmung auszusagen, so scheint der Schwerpunkt, abgesehen von der reinen Chemie<sup>16)</sup>, in biologischen und den biochemisch-medizinischen Grenzgebieten zu liegen.

Ein Vergleich mit der Polarographie führt zu folgenden Ergebnissen. Durch sorgfältige Auswertung der Polarogramme, günstige Dimensionierung der Quecksilbertropfapparat und Verwendung eines sehr empfindlichen Galvanometers ( $4,3 \cdot 10^{-10}$  A/mm bei 1 m Skalenabstand) erhält Bartels<sup>17)</sup> für eine Sauerstoff-Konzentrationsänderung von 7000 µg/l im Extremfall einen Stromzuwachs von 1,8 µA.

<sup>16)</sup> Auch die Messung in alkoholischen Lösungen und Mischungen von Alkohol mit anderen organischen Lösungsmitteln ist neuerdings gelungen.

<sup>17)</sup> Bartels: „Best. des physikal. gelösten Sauerstoffs in biolog. Flüssigkeiten mit d. Quecksilbertropfelektrode“, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 252, 264 [1950].

Die Empfindlichkeit der elektrochemischen Sauerstoff-Messung ist von der Größe der Meßelektrode abhängig. Pro cm<sup>2</sup> Elektrodenoberfläche erhält man bei Luftsättigung (9,3 mg O<sub>2</sub>/l bei 20 °C) zwischen etwa 300 und 1000 Mikroampere. Diese Unterschiede sind in erster Linie von der Anode, aber auch etwas von den sonstigen Versuchsbedingungen abhängig. Die erreichbare Empfindlichkeit genügt den höchsten Ansprüchen und kann bei geringen Sauerstoff-Gehalten außerordentlich gesteigert werden. Denn hier kann man die Elektrodenoberfläche sehr groß wählen, ohne auf eine geradlinige Eichkurve zu verzichten. Bei 150 cm<sup>2</sup> Elektrodenoberfläche wurde für 0,001 mg O<sub>2</sub>/l (1 µg/l) eine Stromstärke von 10 Mikroampere erhalten. Bei Verwendung eines Lichtzeigergerätes (MG 3 von Bruno Lange), welches für  $2 \times 10^{-9}$  Ampere 2 mm Ausschlag liefert, liegt hiernach die Empfindlichkeitsgrenze bei etwa  $10^{-10}$  g Sauerstoff im Liter.

Die Empfindlichkeit der elektrochemischen Messung ist also sehr viel größer, was (auch im Vergleich mit der Manometrie) um so mehr in Erscheinung tritt, je geringer die zu messenden Sauerstoff-Konzentrationen sind. Die behandelten Beispiele zeigen das außergewöhnlich große Anwendungsgebiet der Methodik. Man wird erwarten dürfen, daß sich die elektrochemische Sauerstoff-Bestimmung auch auf weiteren Gebieten der Forschung und Technik bewährt.

Eingeg. am 28. März 1955 [A 648]

## Nitrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffdioxid in flüssiger Phase

Von Dr. G. GEISELER

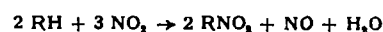
Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna-Merseburg

Es wird gezeigt, daß sich in flüssiger Phase und kontinuierlichem Betrieb gesättigte Kohlenwasserstoffe mit NO<sub>2</sub> bei Temperaturen zwischen 150 und 200° und unter Drucken oberhalb 20 atm mit guten Ausbeuten und großen Raumgeschwindigkeiten nitrieren lassen.

Nachdem es H. B. Hass und Mitarbeitern<sup>1)</sup> gelungen war, die gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Salpetersäure in der Dampfphase direkt in Nitro-kohlenwasserstoffe überzuführen und Ch. Grundmann<sup>2)</sup> zeigen konnte, daß sich auch die flüssigen höhermolekularen Homologen durch Einblasen von überhitztem Salpetersäure-Dampf ohne Schwierigkeit nitrieren lassen, setzte eine lebhaft entwickelte Entwicklung der Chemie der Nitro-kohlenwasserstoffe ein. Der zunehmenden Bedeutung der Nitro-kohlenwasserstoffe Rechnung tragend, sei ein in den Leuna-Werken entwickeltes Verfahren zur Nitrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffdioxid in flüssiger Phase beschrieben und über einige allgemein interessierende Ergebnisse berichtet<sup>3)</sup>.

Flüssiges Stickstoffdioxid löst sich in gesättigten Kohlenwasserstoffen in jedem Mischverhältnis, ohne mit ihnen bei Normaltemperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit zu reagieren. Es ist also möglich sehr einfach dadurch zu nitrieren, daß man geeignete nicht explosive Mischungen aus dem zu nitrierenden Kohlenwasserstoff und Stickstoffdioxid unter Druck durch ein auf Reaktionstemperatur geheiztes Rohr leitet. Dabei verläuft die

Reaktion bei Einhaltung optimaler Bedingungen weitgehend nach der Bruttogleichung:



### Reaktionsverlauf und Ausbeuten

Bild 1 zeigt das Schema einer kleinen Versuchsanordnung. Das Nitriergemisch wird in die hintereinander geschalteten, als Vorratsbehälter dienenden, aus V2A gefertigten Druckgefäße G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> eingefüllt und mittels komprimierten Stickstoffs als Schiebegas durch den auf Reaktionstemperatur geheizten Reaktor R gedrückt. Der Reaktor besteht aus einem 1 m langen V2A-Rohr von 4 mm lichter Weite und wird zur guten Wärmeabfuhr bei möglichst konstanter Temperatur mit heißem Druckwasser geheizt bzw. gekühlt. Diese Art der Wärmeabfuhr hat sich am besten bewährt, insbes. bei höheren Konzentrationen an Stickstoffdioxid im Nitriergemisch und bei großen Strömungsgeschwindigkeiten. Die pro Mol Nitro-kohlenwasserstoff frei werdende Reaktionswärme liegt im Mittel bei etwa 32,5 kcal. Die Nitrierungsprodukte werden durch den nachgeschalteten Kühler K auf Normaltemperatur herabgekühlt. Durch ein Entspannungsventil wird der Geschwindigkeitsfluß reguliert. Die flüssigen Produkte werden in dem graduieren Meßgefäß M aufgefangen und die Reaktionsgase einem Gasometer oder der Abgasleitung zugeführt. Diese Versuchsanordnung erlaubt auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten ein kontinuierliches Arbeiten über längere Zeiten, da ein stetiges Nachfüllen von Nitriergemisch möglich ist.

Die optimalen Reaktionstemperaturen liegen für die einzelnen Kohlenwasserstoffe durchweg zwischen 150 und 220 °C. Der Arbeitsdruck ist vom Dampfdruck der

<sup>1)</sup> H. B. Hass u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 28, 339 [1936]; 30, 67 [1938]; 31, 648 [1939]; 32, 427 [1940]; 33, 1138 [1941]; 34, 300 [1942]; 39, 919 [1947]; 39, 817 [1947].

<sup>2)</sup> Ch. Grundmann, diese Ztschr. 56, 159 [1943]; 62, 556 [1950].

<sup>3)</sup> G. Geiseler, DBP. 864991, siehe Chem. Zbl. 1953, 5253.