

Versuche, aus der niedriger schmelzenden, leichter löslichen Nitrophenylessigsäure einen krystallisirenden Methyläther zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Der als Oel erhaltene Aether setzte auch nach monatelangem Stehen keine Krystalle ab, auch nicht in einem Kältegemisch. Hingegen krystallisierte der Aethyläther zum grössten Theile, und schmolz derselbe nach dem Umkristallisiren aus Ligrion, aus welchem er in kleinen, dünnen Blättchen erhalten wurde, bei 50° C.

Die Analyse dieses Aethers ergab: $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$	Gefunden
C	57.416	57.249
H	5.263	5.45.

Durch Verseifen wurde wieder ein Säuregemisch von Schmelzpunkt 113° C. erhalten. Beim Umkristallisiren aus viel Wasser scheidet sich zuerst eine Säure aus, die bei 151.5—152.6° C. schmolz, also reine Paranitrophenylessigsäure war. Aus der Mutterlauge wurde wieder die bei 113° C. schmelzende Säure erhalten, auch stieg der Schmelzpunkt durch öfteres Umkristallisiren nicht wesentlich.

Es liegt demnach wieder eine Molekularverbindung der Para- und Orthonitrophenylessigsäure vor.

450. Ferd. Tiemann und C. Preusse: Ueber die quantitative Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIX; eingegangen am 15. August.)

Man hat in letzterer Zeit zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs entweder gasvolumetrische Methoden, oder ein von Schützenberger und Risler¹⁾ ausgearbeitetes volumetrisches Verfahren oder endlich eine von Mohr²⁾ angegebene Titrilmethode angewandt. Wir haben die drei genannten Verfahrensweisen einer vergleichenden experimentellen Prüfung unterworfen und haben sie im Folgenden nochmals genau beschrieben, um ein Urtheil über ihre zweckmässige Anwendbarkeit in irgend einem gegebenen Falle zu ermöglichen.

I. Gasvolumetrische Methode.

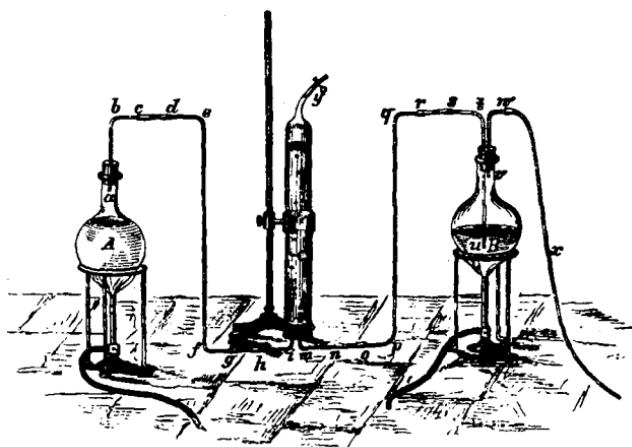
Will man dieselbe anwenden, so müssen die gelösten Gase zuvor von dem Wasser getrennt werden. Man bewerkstelligt dies dadurch, dass man die Gase in ein über dem zu untersuchenden

¹⁾ Bulletin de la société chimique 1878, t. XIX, 152 und t. XX, 145.

²⁾ Mohr's Titrilmethode. V. Auflage. S. 220.

Wasser hergestelltes Vacuum strömen lässt, oder dass man die Gase durch Erhitzen austreibt und über Quecksilber, resp. siedendem Wasser aufsammelt, oder aber, dass man sich zu dem genannten Zwecke der vereinigten Wirkung höherer Temperatur und eines Vacuum's bedient¹⁾). Der Sauerstoffgehalt der auf die eine oder andere Weise isolirten Gase wird nach Ueberführung derselben in ein Eudiometer mittelst bekannter gasometrischer Methoden festgestellt.

E. Reichardt²⁾ hat vor einiger Zeit einen sehr einfachen Apparat zum Austreiben von gelösten Gasen aus Flüssigkeiten und zum quantitativen Aufsammeln dieser Gase construirt, welcher aber den Nachtheil hat, dass die letzten Reste der Gase aus dem Sammellehrläuter nur schwierig in ein Eudiometer überzuführen sind. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man dem Reichardt'schen Apparat eine etwas andere Gestalt giebt. Wir haben bei unseren Versuchen den folgenden Apparat in Anwendung gebracht.



Zwei auf Dreifüssen stehende Kochflaschen *A* und *B*, von denen eine jede ungefähr 1 Liter Wasser fasst, sind durch ein System von Röhren mit dem Gassammler *C* verbunden. Die Kochflasche *A* ist durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, die bei *b* rechtwinklig gebogene Glasröhre *a b c* steckt. Ein Kautschuckschlauch stellt die Verbindung derselben mit der zweimal rechtwinklig

¹⁾ Siehe Bunsen. Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 18, Herbert Mc. Leod. Zeitschrift für analyt. Chem. 1870, 364 und Journ. of the chem. soc. Bd. VII, 807 und Fresenius, Quantitative Analyse. VI. Aufl., Bd. II, 198.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chem. 1872, 271.

gebogenen Röhre *defg* hér, welche ihrerseits die Verbindung mit dem Gassammler *C* vermittelt. Dieser wird durch eine Klemme gehalten, hat einen Durchmesser von 35 mm, ist circa 300 mm hoch und am oberen Ende zu einer kurzen, engen, gelinde gebogenen Röhre ausgezogen, welche durch den mit Quetschhahn versehenen Kautschuk-schlauch *y* verschlossen werden kann. Ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen verschliesst die untere Oeffnung des Gassammlers. In der einen Durchbohrung steckt die bei *i* rechtwinklig gebogene Röhre *hik*, welche circa 80 mm in den Gassammler hineinragt und bei *h* mit der Röhre *defg* verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung befindet sich die bei *m* rechtwinklig gebogene Röhre *lmn*, welche nur wenig über die obere Fläche des Kautschukstopfens emporragt. Die damit verbundene, zweimal rechtwinklig gebogene Röhre *opqr* vermittelt die Communication der Flüssigkeiten in dem Gassammler *C* und in der Kochfläche *B*. Die letztere trägt einen zweimal durchbohrten Kautschukstopfen. Das durch die eine Durchbohrung gesteckte, rechtwinklig gebogene Rohr *stu* endigt circa 10 mm über dem Boden der Kochflasche und ist bei *s* mit der Röhre *opqr* verbunden. Das in der zweiten Durchbohrung befindliche Rohr *vw* braucht nicht über die untere Fläche des Stopfens hinauszuragen. Man verbindet damit bei *w* einen dünnen Kautschuk-schlauch *x* von circa 1 m Länge, welchen man zweckmässig mit einem gläsernen Mundstück versieht. Ein Quetschhahn ist bereit zu halten, um damit nach Belieben das Kautschukrörchen zwischen *c* und *d* schliessen zu können.

Soll der so hergerichtete Apparat zu einem Versuche vorbereitet werden, so füllt man den Kolben *B* bis über die Hälfte mit verdünnter, circa 5 procentiger, wenn möglich kurz vorher ausgekochter Natronlauge, entfernt die Kochflasche *A*, indem man die Kautschukverbindung bei *c* von dem Rohre *abc* abstreift und treibt durch Einblasen von Luft in den Kautschuk-schlauch *x* die verdünnte Natronlauge aus der Kochflasche *B* in den Gassammler *C* und die damit in Verbindung stehenden Röhren über, bis die Luft daraus vollständig verdrängt ist, worauf man die Kautschukrörchen bei *y* und *d* durch angelegte Quetschhähne verschliesst. Man füllt danach die Kochflasche *A* bis zum Rande mit destillirtem Wasser, setzt den Stopfen auf, wobei Wasser in das Ableitungsrohr *abc* tritt, und stellt die Verbindung zwischen der Kochfläche *A* und dem Gassammler *C* her, indem man das freie Ende des bei *d* befindlichen Kautschuk-schlanches über *bc* streift und den Quetschhahn abnimmt.

Die Flüssigkeit im Kolben *B* wird nunmehr zu gelindem, die in der Kochflasche *A* zu etwas stärkerem Sieden erhitzt. Die absorbirte Luft wird dadurch ausgetrieben; die in dem Wasser der Kochflasche *A*, sowie die in der verdünnten Natronlauge des Gassammlers *C* gelösten

Gase sammeln sich in dem oberen Theile von *C* an, woraus man sie von Zeit zu Zeit durch Lüftung des bei *y* aufgesetzten Quetschhahns und Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* entfernt. Sobald eine Ansammlung von bei gelindem Abkühlen beständig bleibenden Gasen nicht mehr stattfindet, hört man auf, die Kochflasche *A* zu erhitzen, setzt zwischen *c* und *d* den Quetschhahn auf, löst die Verbindung mit der Kochflasche *A* und entleert dieselbe. Die in dem Gassammler *C*, sowie die im Kolben *B* vorhandene verdünnte Natronlauge ist dann vollständig frei von gelösten Gasen; Luft von aussen kann nicht hinzutreten, da die Flüssigkeit in *B* andauernd im Sieden erhalten wird. In diesem Zustande ist der Apparat zur Ausführung eines Versuches bereit.

Dieselbe geschieht in folgender Weise:

Man füllt die erkaltete Kochflasche *A*, deren Capacität vorher bestimmt worden ist, mit dem zu untersuchenden Wasser, setzt den Kautschukstopfen auf und drückt denselben so tief ein, dass die Luft vollständig aus dem Ableitungsrohre verdrängt wird. Man verbindet das Rohr *abc* in der bereits beschriebenen Weise mit dem Rohre *defg*, indem man sorgfältig vermeidet, dabei Luftpässchen mit einzuschliessen. Nachdem man die zwischen *c* und *d* befindliche Klemme entfernt hat, erhitzt man das zu untersuchende Wasser zu gelindem Sieden und treibt dadurch die darin gelösten Gase in den Gassammler *C* über. Gleichzeitig mit den gelösten Gasen entwickeln sich Wasserdämpfe. Man hat das Erhitzen des Kolbens *A* nun so zu reguliren, dass durch das entwickelte Gemisch von Gasen und Dämpfen die Flüssigkeit aus dem Gassammler *C* nie weiter als bis etwa zur Hälfte verdrängt wird, da man sonst Gefahr läuft, dass Gasbläschen durch die Verbindungsrohren *lmn*, *opqr* etc. in den Kolben *B* übertragen und so verloren gehen.

Nachdem man etwa 20 Minuten erhitzt hat, löscht man die unter dem Kolben *A* befindliche Flamme aus. Die im Kolben *A*, sowie die im Gassammler *C* vorhandenen Wasserdämpfe verdichten sich nach einigen Minuten, und die Flüssigkeit steigt in Folge dessen aus *B* nach *C* und *A* zurück. Man beobachtet, ob dabei in dem Kolben *A* eine beständige Gasblase zurückbleibt. Ist dies der Fall, so erhitzt man den Kolben *A* von Neuem und wiederholt nach einiger Zeit die soeben erwähnte Beobachtung. Die Operation ist beendigt, sobald die zurücksteigende heiße Flüssigkeit den Kolben *A* vollständig erfüllt. Man verbindet dann mit dem Kautschukschlauch *y* eine mit Wasser gefüllte dünne Gasleitungsröhre und treibt das über der heißen Flüssigkeit in *C* befindliche Gas durch Einblasen von Luft in *x* und Lüften des Quetschhahns bei *y* in ein Eudiometer über. Wir haben uns bei unseren Versuchen gewöhnlich eines mit einem Zweiwegehahn versehenen u-förmigen Eudiometers bedient. Es gelingt dabei leicht,

das Gas in das Eudiometer überzuführen, ohne dass in letzteres mit dem Gase mehr als ein bis zwei Tropfen Flüssigkeit gelangen. Das Transferiren des Gases wird in diesem Falle noch dadurch erleichtert, dass man das Gas durch Ausfließenlassen von Quecksilber aus dem Eudiometer ansaugen kann, nachdem man das in der dünnen Gasleitungsröhre über dem Gase vorhandene Wasser mit Hülfe des Zweigehahns entfernt hat.

Aus den in der Natur vorkommenden Wassern wird durch Erhitzen zusammen mit den übrigen Gasen die vorhandene freie und halb gebundene Kohlensäure ausgetrieben, deren Menge im Wasser leicht nach dem von Pettenkofer¹⁾ angegebenen Titrirverfahren bestimmt werden kann. Um die Kohlensäure aus den entbundenen Gasen zu entfernen, wenden wir als Sperrflüssigkeit bei dem soeben beschriebenen Apparat verdünnte Natronlauge und nicht Wasser an.

Das im Eudiometer befindliche Gasgemisch ist in der von Bunsen²⁾ angegebenen Weise auf einen Gehalt an brennbaren Bestandtheilen zu untersuchen. Werden diese gefunden, so isolirt man aus einem neuen Wasserquantum die gelösten Gase und bestimmt die Menge des darin vorhandenen Sauerstoffs, indem man denselben von einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium absorbiren lässt.

Wenn das auf die angegebene Weise aus dem Wasser erhaltene Gasgemisch, wie dies meist der Fall ist, nur aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, so bestimmt man den Sauerstoff am besten durch Verpuffen mit Wasserstoff. Man hat dabei zu beachten, dass das Gasgemisch sich durch den Inductionsfunken entweder garnicht entzünden lässt oder doch nur unvollständig verbrennt, wenn nach dem Hinzufügen von Wasserstoff das Gesammtvolum der Gase das Volum des darin vorhandenen Sauerstoffs um mehr als das Zehnfache übertrifft³⁾. Man hat daher Gasgemischen aus Sauerstoff und Stickstoff, welche nur wenig Sauerstoff enthalten, ausser Wasserstoff noch elektrolytisches Knallgas hinzuzumischen; jedoch darf das nach dem Durchschlagen des Inductionsfunkens verschwindende Volum nie mehr als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Gasvolumes betragen, da sonst bei dem Verpuffen nicht nur Wasser, sondern auch Salpetersäure gebildet wird. Bunsen⁴⁾ folgert aus Versuchen, welche er mit Knallgas und Luft angestellt hat, dass auf 100 Vol. nicht brenn-

¹⁾ Siehe Kubel-Tiemann. Anleitung zur Untersuchung von Wasser. II. Aufl. S. 118 und Fresenius, Quantitative Analyse. VI. Aufl., Bd. I, 440.

²⁾ Bunsen. Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 78 u. 74.

³⁾ Siehe Bunsen. Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 81.

⁴⁾ Siehe Bunsen. Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 72. 78.

barer Gase nie mehr als 24—64 Vol. brennbarer Gase angewandt werden sollten; nach unseren Beobachtungen darf man diese Grenze, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, in der angegebenen Weise verrücken, wenn schliesslich überschüssiger Wasserstoff unverbrannt zurückbleibt.

Gewöhnlich genügt es, wenn man den durch Auskochen von Wasser erhaltenen Gasen das gleiche Volum Wasserstoff hinzusetzt; häufig hat man eine noch kleinere Menge anzuwenden. Von dem elektrolytischen Knallgas lässt man bei dem ersten Versuch ein nur geringes Volum eintreten und controlirt durch einen zweiten Versuch unter Anwendung von etwas mehr Knallgas, ob die Verbrennung im ersten Falle eine vollständige gewesen ist. Die in dem u-förmigen Eudiometer befindlichen Gase werden durch Eingiessen und Ausfliessenlassen von Queckeilber vollständig gemischt, bevor man den Inductionsfunken durchschlagen lässt.

Um die Anwendbarkeit des im Vorstehenden beschriebenen Apparates zu prüfen, haben wir ausgekochtes, destillirtes Wasser bei einer bestimmten Temperatur und bei einem von 760 mm nur ganz unerheblich abweichenden Barometerstande mit Luft gesättigt und darin den Sauerstoff bestimmt.

Aus 870 ccm von bei 12° C. und 760.5 mm B. mit Luft gesättigtem Wasser wurden

18.6 ccm Gas erhalten.

Dazu Wasserstoff 20 -

Summa 38.6 ccm.

Nach der Explosion hinterblieben 19.7 -

Es sind mithin verschwunden 18.9 ccm.

870 ccm Wasser enthalten also $\frac{18.9}{3} = 6.3$ ccm Sauerstoff.

Der Gehalt von 1000 ccm Wasser an Sauerstoff beträgt danach 7.24 ccm.

Barometerstand während des Versuchs 761 mm

Temperatur 18°

Tension des Wasserdampfes bei 18° 15.3.

Reducirt man unter Zugrundelegung dieser Daten die obigen 7.24 ccm auf 0° und 760 mm Barometerstand, so findet man, dass 1 Liter Wasser von 12° aus der Luft 6.66 ccm Sauerstoff aufgenommen hat.

Der Absorptionscoefficient der Luft für Wasser von 12° ist nach Bunsen¹⁾ 0.01882; 1 Liter Wasser ist also im Stande, unter einem Druck von 760 mm, bei 12° 18.82 ccm Luft von 0° und 760 mm B.

¹⁾ Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 387.

aufzulösen. Die im Wasser aufgelöste Luft besteht nach Bunsen¹⁾ im Mittel

aus 34.91 pCt. Sauerstoff
und 65.09 - Stickstoff.

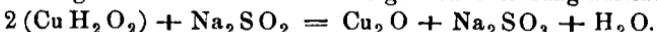
In den obigen 18.82 ccm Luft sind daher 6.57 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B. enthalten, während wir den Sauerstoffgehalt des bei 12° mit Luft gesättigten Wassers zu 6.66 ccm finden. Beide Werthe stimmen fast vollständig überein.

Wir bemerken beiläufig, dass wir unter Anwendung des obigen Apparates auch den Stickstoffgehalt des mit Luft bei bestimmten Temperaturen gesättigten Wassers nahezu übereinstimmend mit den von Bunsen ermittelten Werthen gefunden haben. Die Menge des Stickstoffs ergiebt sich in allen Fällen, in denen man es nur mit Sauerstoff und Stickstoff zu thun hat, leicht aus der Differenz zwischen dem beobachteten Gesammtgasvolum und dem darin bestimmten Sauerstoffvolum.

II. Methode von Schützenberger und Risler.

Man setzt ein bestimmtes Wasserquantum einer Lösung von indigweissulfosaurem Natrium hinzu und erschliesst die Menge des in dem angewandten Wasser vorhandenen Sauerstoffs indirect aus der Menge des bei dem Versuch gebildeten indigblausulfosauren Natriums, indem man die letztere Verbindung in indigweissulfosaures Natrium mittelst einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium²⁾ zurückverwandelt, deren Reductionsvermögen zuvor durch Titriren mit einer ammoniakalischen Kupferlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt worden ist.

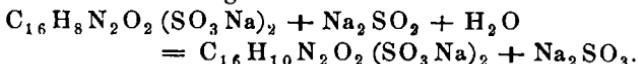
In Ammoniak gelöstes Kupferoxydhydrat und hydroschwefligsaures Natrium reagiren zunächst nach der folgenden Gleichung aufeinander:



Das Ende dieser Reaction ist durch die Entfärbung der blauen Kupferlösung gekennzeichnet.

Diejenige Menge der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium, welche im Stande ist, 2 Mol. Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul zu reduciren, zeigt mithin 1 Atom Sauerstoff an.

Hydroschwefligsaures Natrium reducirt indigblausulfosaures Natrium ebenfalls; die dabei eintretende Reaction kann man sich durch die nachstehende Gleichung veranschaulichen:



¹⁾ Ibid. S. 224.

²⁾ H. E. Roscoe und C. Schorlemmer bezeichnen in ihrem neuerdings herausgegebenen, ausführlichen Lehrbuche der Chemie Bd. I, S. 253 die hydroschweflige Säure H_2SO_2 als unterschweflige Säure und nennen die bisher als unterschweflige Säure bezeichnete Verbindung $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dithionige Säure. Wir erkennen das Rationelle dieser Bezeichnungsweise nicht, glauben aber doch in dem obigen Aufsatze, um Irrthümer zu vermeiden, die ältere Nomenclatur beibehalten zu sollen.

Die vollständige Umwandlung von indigblausulfosaurem Natrium in indigweissulfosaures Natrium giebt sich dadurch zu erkennen, dass die blaue Farbe der Lösung in eine hellgelbe übergeht.

Das zu der Methode von Schützenberger und Risler erforderliche indigweissulfosaure Natrium wird im Verlauf des Versuchs auf diese Weise aus indigblausulfosaurem Natrium erzeugt.

Das hydroschwefligsaure Natrium geht, wie aus den mitgetheilten Gleichungen ersichtlich ist, bei der Einwirkung sowohl auf indigblausulfosaures Natrium, als auch auf eine ammoniakalische Kupferoxydhydratlösung in schwefligsaures Natrium über; das Ende der Reaction ist bei einiger Uebung in beiden Fällen scharf zu erkennen. Man kann daher eine auf eine ammoniakalische Kupferlösung von bestimmtem Gehalt gestellte Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium zur Bestimmung der Menge Sauerstoff benutzen, welche einer wässerigen Lösung behufs Umwandlung des darin vorhandenen indigblausulfosauren Natriums in indigweissulfosaures Natrium entzogen werden muss.

Die Oxydation von indigweissulfosaurem Natrium zu indigblausulfosaurem Natrium wird bereits durch freien Sauerstoff bewirkt. Zu der Umwandlung der ersteren Verbindung in die letztere ist genau ebensoviel Sauerstoff erforderlich, als bei der Rückwärtsverwandlung der letzteren in die erstere entzogen werden muss.

Wenn man mittelst einer bestimmten Menge Wasser, welches freien Sauerstoff enthält, bei Abschluss des Sauerstoffs der Luft eine Lösung von überschüssigem indigweissulfosaurem Natrium versetzt, so wird ein Theil des letzteren Salzes zu indigblausulfosaurem Natrium oxydiert. Reducirt man nun das gebildete indigblausulfosaure Natrium mittelst einer titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium, so zeigt die dazu erforderliche Menge derselben unmittelbar den Gehalt des zum Versuch angewandten Wassers an freiem Sauerstoff an.

Zu der volumetrischen Bestimmungsmethode des Sauerstoffs nach Schützenberger und Risler sind erforderlich:

- 1) Eine ammoniakalische Kupferlösung von bestimmtem Gehalt.
- 2) Eine damit titrirtte Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.
- 3) Eine Lösung von indigblausulfosaurem Natrium.

Bereitung der soeben angeführten Lösungen.

- 1) Ammoniakalische Kupferlösung von bestimmtem Gehalt.

Man befreit zerkleinerte Krystalle von chemisch reinem Kupfersulfat ($\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst rasch von anhaftendem, hygroskopischem Wasser und löst davon 4.469 g in ca. 100 ccm ausgekochten Wassers auf. Man fügt danach wässriges Ammoniak im Ueberschuss hinzu und verdünnt die dadurch

erhaltene, tiefblaue Lösung mit ausgekochtem, destillirtem Wasser zu einem Liter. Je 10 ccm dieser Lösung geben bei der Reduction des Kupferoxydhydrats zu Kupferoxydul 0.0014336 g oder 1 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B. ab.

2) Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.

Schützenberger¹⁾ hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Zinkstaub auf saures schwefligsaures Natrium im Sinne der folgenden Gleichung:

$3(\text{NaHSO}_3) + \text{Zn} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{ZnSO}_3 + \text{NaHSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, neben neutralem Natriumsulfit und neutralem Zinksulfit das primäre Natriumsalz der hydroschwefligen Säure gebildet wird. Wendet man eine concentrirte Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium an, so krystallisiert beim Erkalten das Natrium- und Zinksulfit als Doppelsalz fast vollständig aus, und aus der Mutterlauge kann durch allmähliches Hinzufügen von Alkohol zunächst der Rest des obigen Doppelsalzes und später das primäre hydroschwefligsaure Natrium gefällt werden.

Behufs Darstellung der für die Sauerstofftitrirung erforderlichen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ist es jedoch nicht nothwendig dieses leicht veränderliche Salz zu isoliren, sondern man erhält bereits eine geeignete Lösung, indem man eine käufliche Lösung von Natriumbisulfit mit destillirtem Wasser verdünnt, bis ihr Vol.-Gew. 1.25 beträgt, und diese Flüssigkeit in einer Flasche 5 bis 6 Minuten mit Zinkstaub schüttelt. Es tritt dabei eine beträchtliche Wärmeentwicklung ein, welche man eventuell durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser zu mässigen hat. Nach dem Erkalten verdünnt man mit dem zehnfachen Volum ausgekochten, destillirten Wassers, gießt möglichst rasch von dem sich zu Boden setzenden Zink ab und versetzt die Lösung in einer luftdicht verschliessbaren Flasche mit Kalkmilch, bis die über dem sich abscheidenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit eine schwache, aber deutliche alkalische Reaction angenommen hat. Man trägt Sorge, hierbei die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nach Möglichkeit auszuschliessen, indem man die betreffende Flasche vollständig mit der Flüssigkeit füllt. Nachdem der aus überschüssigem Kalkhydrat, Zinkoxydhydrat und gefälltem Calciumsulfit bestehende Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man die darüber stehende Flüssigkeit möglichst rasch durch ein Faltenfilter und bewahrt das klare, nahezu farblose Filtrat in gut verschliessbaren, kleinen Flaschen auf, welche wiederum vollständig damit gefüllt werden. In dem Filtrat ist neutrales hydroschwefligsaures Natrium, neben

¹⁾ Ann. chim. phys. 4^{me} série LXX. 851 und Bullet. soc. chim. 1873. XIX. 152.

schwefligsaurem Natrium, einer kleinen Menge schwefligsaurer Calciums und überschüssigem, gelöstem Calciumhydrat enthalten. Diese Lösung wird nach vorheriger geeigneter Verdünnung zum Titiren verwandt.

Titerstellung der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.

Man bringt in eine kleine dreihalsige Woulf'sche Flasche, welche nicht über 200 ccm Wasser fasst, 10 oder 25 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung von bestimmtem Gehalt. Die eine Tubulatur trägt ein mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht eingefügtes, fast bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Knierohr, durch welches ein Strom gewaschenen Wasserstoffs in den Apparat eintritt. Die Ableitung des Gases geschieht durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches in der Durchbohrung des die dritte Tubulatur verschliessenden Stopfens steckt. Dasselbe schneidet mit der unteren Fläche des Korkes ab; sein äusseres Ende ist mit einer kleinen Waschflasche verbunden, wodurch das im Inneren des Apparates vorhandene Gas vollständig von der Luft abgeschlossen wird. Die dritte Tubulatur trägt einen Stopfen, durch dessen Durchbohrung die Ausflussspitze der die Natriumhydrosulfatlösung enthaltenden Bürette gesteckt wird. Nachdem man durch Einleiten von Wasserstoff die Luft aus dem Apparate sorgfältig verdrängt hat, lässt man aus der Bürette allmählich und unter Umschütteln die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium hinzutropfen, bis die Kupferlösung vollständig entfärbt ist.

Man stellt die Woulf'sche Flasche zweckmässig auf ein Stück weisses Papier, um den Moment der Entfärbung genau beobachten zu können. Die Reaction verläuft glatt; nur wenn man überschüssiges hydroschwefligsaures Natrium hinzufügt oder bei höherer Temperatur operirt, entstehen Fällungen, nach Schützenberger zuerst von Kupferhydrür und später von Schwefelkupfer.

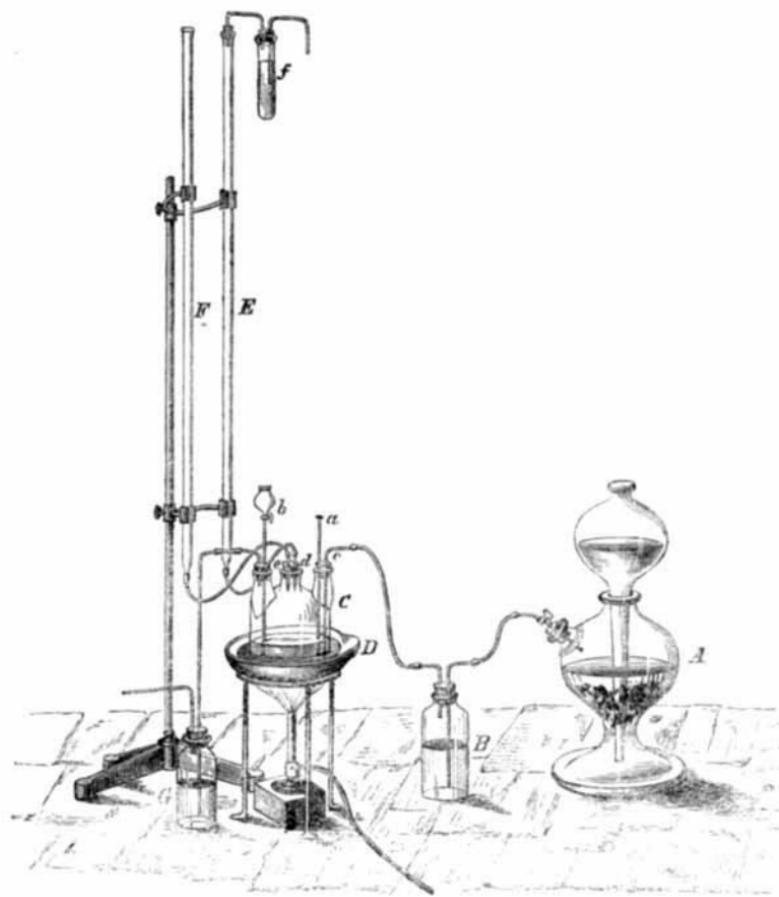
Man verdünnt nach dem Ergebniss des ersten Versuches die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium mit sorgfältig ausgekochtem, destillirtem Wasser, dass etwa 5 ccm zur Reduction von 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung erforderlich sind.

3) Lösung von indigblausulfosaurem Natrium.

Man löst 100 g käufliche Indigcarminpaste in 2 Litern Wasser auf und filtrirt. An Stelle der Paste kann man auch eine entsprechende Menge trocknes, im Handel unter dem Namen Indigozin gehendes, indigblausulfosaures Natrium benutzen. Man wählt die Concentration der Indigolösung zweckmässig so, dass von ein- und demselben Volum der titirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ungefähr gleiche Volume der Indigo- und Kupferlösung entfärbt werden. Die

Indigolösung darf eher noch etwas verdünnter sein. Um die Concentration der Indigolösung zu ermitteln, kann man sich desselben Apparates, wie bei der Titrirung des hydroschwefligen Säuren Natriums mit ammoniakalischer Kupferlösung bedienen.

Apparat, welcher zur Titrirung des in Wasser gelösten Sauerstoffs erforderlich ist.



In die auf einem Dreifusse befindliche Porzellanschale *D* setzt man eine dreihalsige Woulf'sche Flasche *C*, welche etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser fasst. Die drei Tubulaturen der Flasche *C* sind durch drei doppelt durchbohrte Kautschukstopfen *c*, *d* und *e* verschlossen. In der einen Durchbohrung von *c* befindet sich ein luftdicht verschiebbares Gaszuleitungsrohr, welches in die Flasche *C* hineinragt; durch

die zweite Durchbohrung von *c* ist ein Thermometer gesteckt. In die Durchbohrungen des Stopfens *d* können luftdicht die Ausflussspitzen der graduierten Büretten *E* und *F* eingefügt werden. Die Ausflussspitzen sind mit den Büretten durch Kautschukschläuche verbunden, welche eine genügende Länge haben, um ein freies Bewegen der Flasche *C* zu gestatten. Der untere Abschluss der Büretten wird statt der sonst üblichen Quetschhähne durch gut abgeschmolzene Stückchen eines Glasstabes bewirkt, welche man in die verbindenden Kautschukschläuche steckt. Indem man den Kautschukschläuch an der durch das Glasstückchen verschlossenen Stelle mit den Fingern zur Seite zieht, entsteht eine freie Rinne, durch welche die titrte Lösung aus der Bürette abfliessen kann. In der einen Durchbohrung des Stopfens *e*, welcher die dritte Tubulatur verschliesst, befindet sich ein bis fast auf den Boden der Flasche *C* reichendes, durch einen Glasbahn verschliessbares Trichterrohr *b*, welches zum Einlassen des zu untersuchenden Wassers bestimmt ist. In der zweiten Durchbohrung von *e* steckt ein dicht unter dem Stopfen endigendes Gasableitungsrohr. Dasselbe wird mit der Waschflasche *G* verbunden, welche gestattet, das Innere der Flasche *C* vollständig von der äusseren Luft abzuschliessen. *A* ist ein Kipp'scher Wasserstoffentwickelungsapparat, *B* eine Waschflasche, welche man zur Hälfte mit verdünnter Alkali-lauge füllt, um jede Spur von aus *A* mitgerissener Säure zurückzuhalten. Die Bürette *E* ist zur Aufnahme der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium bestimmt; ihr oberes Ende ist durch einen zur Hälfte mit Bimsteinstücken und einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium gefüllten Waschapparat *f* verschlossen, um die bei dem Abfliessen der Lösung aus der Bürette von aussen nachgesogene Luft möglichst von Sauerstoff zu befreien. In die Bürette *F* wird die Indigolösung gebracht. Man wähle in $\frac{1}{3}$ ccm getheilte Büretten, welche 60—100 ccm fassen, um ein häufiges Nachfüllen der Lösungen zu vermeiden.

Ausführung des Versuches.

Dieselbe geschieht in folgender Weise:

Man füllt die Bürette *E* mit der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium und controlirt genau den Wirkungswert derselben, indem man sie in der bereits beschriebenen Weise mit ammoniakalischer Kupferlösung titriert. Man entfernt darauf die Ausflussspitze der Bürette *E* aus der kleinen dreibalsigen Flasche und fügt sie in die Durchbohrung des Stopfens *d* der grossen dreibalsigen Flasche *C* ein. — Nachdem man in die Flasche *C* ca. 250 ccm ausgekochtes, warmes Wasser gebracht hat, lässt man 30—40 ccm Indigolösung von der oben angegebenen Concentration einfließen und verdrängt die Luft aus dem Inneren der Flasche *C* durch Wasserstoff, welcher in dem Kipp'schen Apparat *A* entwickelt wird. Die Wasserstoffzuleitung-

röhre wird dabei so tief in die Flasche *C* eingesenkt, dass ihr unteres Ende nur wenige Millimeter von dem Flüssigkeitsniveau entfernt ist. Die Schale *D* wird mit Wasser gefüllt und erhitzt, bis das in die Flüssigkeit der Flasche *C* eingesenkte Thermometer ca. 45° anzeigt. Diese Temperatur wird während des Versuches innegehalten. Sobald aus der Waschflasche *G* reiner Wasserstoff entweicht, lässt man aus der Bürette *E* hydroschwefligsäures Natrium hinzufliessen, bis die Indigolösung dadurch soeben entfärbt ist.

Man saugt nun, indem man einen Augenblick den Glashahn öffnet, mit dem Munde die Flüssigkeit in dem Trichterrohr *b* soweit in die Höhe, dass der unter dem Glashahn befindliche Theil des Rohres damit vollständig angefüllt ist. Durch Umschwenken der Flasche *C* erfährt man leicht, ob darin noch eine Spur Luft zurück geblieben ist; die Anwesenheit derselben giebt sich sofort durch Bläbung der Flüssigkeit zu erkennen. Eine etwa eintretende Bläbung wird durch Hinzulassen einiger Tropfen der Lösung von hydroschwefligsäurem Natrium entfernt. Wenn die Farbennüance der Flüssigkeit sich beim Umschütteln nicht mehr ändert, notirt man den Stand der titrirten Lösung in der Bürette *E*, verlangsamt den Wasserstoffstrom und lässt nun durch das Trichterrohr *b* 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in den Apparat eintreten. Man giebt sorgfältig Acht, dass nicht gleichzeitig mit dem Wasser Luftblasen in die Flasche *C* gelangen, und verdrängt das in dem unteren Theile des Trichterrohrs *b* zurückbleibende, sauerstoffhaltige Wasser, indem man eine kleine Menge ausgekochten, luftfreien Wassers nachfliessen lässt. Man schüttelt um und lässt von der titrirten Lösung des hydroschwefligsäuren Natriums unter fortwährendem Hin- und Herbewegen der Flasche *C* soviel eintreten, dass die ursprüngliche Farbennüance der darin enthaltenen Flüssigkeit soeben wieder hergestellt wird. Der Farbenton schwankt, je nach der Concentration der Indigolösung und je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger alkalisch reagirt, zwischen hellgelb und bräunlichgelb; einige Uebung lässt den richtigen Farbenton leicht erkennen. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der titrirten Lösung von hydroschwefligsäurem Natrium ergiebt sich unmittelbar der Gehalt des untersuchten Wassers an Sauerstoff.

Beispiel.

4.2 ccm der angewandten Lösung von hydroschwefligsäurem Natrium entsprachen 10 ccm der titrirten Kupferlösung, und daher $0.0014336 \text{ g} = 1 \text{ ccm Sauerstoff von } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm B.}$

Zum Versuch wurden 250 ccm eines bei 12° und 760.5 mm B mit Luft gesättigten Wassers angewandt.

Zur Reduction des gebildeten indigblausulfosäuren Natriums waren 7.2 ccm der obigen Lösung von hydroschwefligsäurem Natrium

erforderlich, welche mithin dem in $\frac{1}{4}$ l des untersuchten Wassers enthaltenen Sauerstoff entsprechen. Dem in 1 l desselben Wassers vorhandenen gelösten Sauerstoff entsprechen $4 \times 7.2 = 28.8$ der titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium. Da 4.2 ccm von letzterer 1 ccm Sauerstoff anzeigen, wird der Sauerstoffgehalt des betreffenden Wassers, auf 1 l berechnet, zu $\frac{28.8}{4.2} = 6.85$ ccm

Sauerstoff von 0° und 760 mm B gefunden, während nach dem von Bunsen bestimmten Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser das untersuchte Wasser 6.57 ccm Sauerstoff enthalten sollte.

In demselben Apparate können drei Sauerstoffbestimmungen hintereinander ausgeführt werden, da der Apparat nach Beendigung eines Versuches für den folgenden bereit ist. Schützenberger und Risler wenden zu je einem Versuch nur 50 ccm Wasser an. Wir empfehlen statt dessen die Anwendung von 250 ccm Wasser, weil bei Benutzung kleinerer Mengen die nicht zu vermeidenden Versuchsfehler zu bedeutend vervielfältigt werden.

Die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ist sehr leicht veränderlich; dieser Umstand fällt jedoch wenig ins Gewicht, wenn man den Titer derselben nach dem Auffüllen der Bürette stets von Neuem controlirt. Die Lösung verändert sich in der Bürette selbst nicht, da der Sauerstoff der Luft davon durch den eingeschalteten, mit pyrogallussaurem Kalium gefüllten, kleinen Waschapparat ferngehalten wird. Zweckmässig verbraucht man die in der Bürette vorhandene Lösung nicht ganz, sondern verwirft die letzten 15 — 20 ccm, weil dieselben der Einwirkung etwa eingedrungenen Sauerstoffs am meisten ausgesetzt gewesen sind.

Wenn man in der angegebenen Weise nach jeder neuen Füllung den Titer controlirt, ist es nicht nothwendig bei dem Einbringen der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium in die Bürette besondere Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Die Lösung wird in kleinen, luftdicht verschliessbaren Flaschen aufbewahrt und als unbrauchbar verworfen, wenn davon mehr als 6 ccm zur Reduction von 10 ccm der titrirten Kupferlösung erforderlich sind.

Wie aus der obigen Beschreibung erheilt, ist es im Allgemeinen nicht nothwendig, genau festzustellen, wieviel Cubikcentimeter der auf die ammoniakalische Kupferlösung gestellten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium einer bestimmten Anzahl von Cubikcentimetern der Indigolösung entsprechen. Dies muss jedoch geschehen, wenn man zur Controle des Titers der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nicht die ammoniakalische Kupferlösung, sondern, was gewisse Vortheile bietet, die ebenfalls sehr beständige Indigolösung anwenden will.

Beispiel.

Man hat ermittelt, dass 5.2 ccm der in die Bürette eingefüllten Lösung von hydro-schwefligsaurem Natrium 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen. Man hat ferner festgestellt, dass 10 ccm der Indigolösung durch 4.1 ccm der obigen Lösung von hydro-schwefligsaurem Natrium entfärbt werden. Nach der Proportion $4.1 : 10 = 5.2 : x$ ergiebt sich daraus, dass 12.7 ccm der Indigolösung 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen.

Nach mehreren Bestimmungen wurde die Bürette mit einer neuen Lösung von hydro-schwefligsaurem Natrium beschickt und der Apparat in bekannter Weise zur Ausführung eines Versuches vorbereitet. Bevor man aber neue Proben zu untersuchender Wasser in den Apparat brachte, liess man 12.7 ccm der Indigolösung einfließen und stellte fest, dass zu deren Entfärbung von der frisch eingefüllten Lösung von hydro-schwefligsaurem Natrium 4.7 ccm erforderlich waren, welche demgemäss 1 ccm Sauerstoff entsprachen.

Wir haben gewöhnlich den Titer durch die Kupferlösung controlirt, weil der Versuch keinerlei Schwierigkeiten bietet und die End-reaction dabei fast noch schärfer als bei Anwendung der Indigolösung zu erkennen ist. Die Controle durch die Indigolösung bietet den Vortheil dar, dass sie sich in demselben Apparat ausführen lässt, in welchem der Sauerstoff in Wasser bestimmt wird.

Schliesslich muss noch die Frage beantwortet werden, warum man nicht überhaupt bei dem Verfahren von Schützenberger und Risler an Stelle der Indigolösung eine ammoniakalische Kupferlösung anwendet, darin durch hydro-schwefligsaurer Natrium das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt und auf letzteres den im Wasser vorhandenen freien Sauerstoff überträgt. Es geschieht dies nicht¹⁾), weil bei dem Vermischen von lufthaltigem Wasser mit einer überschüssigen ammoniakalischen Kupferoxydulösung zunächst nur etwa die Hälfte des vorhandenen freien Sauerstoffs zur Oxydation des Kupferoxyduls verwandt wird. Eine analoge Erscheinung tritt auch bei dem indig-weißsulfosauren Natrium ein, wenn man freien Sauerstoff in saurer Lösung oder bei niederer Temperatur darauf einwirken lässt. Man hat daher bei dem Verfahren von Schützenberger und Risler mit Sorgfalt darauf zu achten, dass die angewandten Lösungen eine schwach alkalische Reaction zeigen und dass die Temperatur der Flüssigkeit in der Flasche C nicht unter 40° sinke. Die Reaction darf nicht stark alkalisch sein, weil sonst die Lösung des indig-weißsulfosauren Natriums eine dunkel braungelbe Farbe annimmt.

Das soeben erwähnte, von uns ebenfalls häufig beobachtete, auffallende Verhalten des freien Sauerstoffs, ist allem Anschein nach da-

¹⁾ Siehe auch: Schützenberger u. Risler, Bull. soc. chim. 1878, XX. 154.

durch zu erklären, dass die nicht zur Oxydation von Kupferoxydul resp. Indigweissulfosäure verwandten Anteile des Sauerstoffs sich mit dem Wasser zu Wasserstoffsperoxyd verbinden. Schützenberger und Risler haben in der zuletzt angezogenen Abhandlung ausführlich die Gründe entwickelt, welche hierfür sprechen.

Hoppe-Seyler¹⁾ hat neulich die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf gelenkt, dass bei der Einwirkung stark reducirender Agentien auf freien Sauerstoff häufig zwei verschiedene Reactionen neben einander verlaufen, indem nicht nur das reducirende Agens oxydirt, sondern gleichzeitig die Oxydation eines zweiten Körpers veranlasst wird, welche der freie Sauerstoff ausser Stande ist, für sich allein zu bewirken. Wie ersichtlich ist, hat man es in den soeben angeführten Fällen mit analogen Vorgängen zu thun²⁾.

Methode von Mohr.

Dieselbe beruht darauf, dass man den in einem bestimmten Wasserquantum gelösten Sauerstoff auf Eisenoxydulhydrat überträgt, welches man aus einer dem Wasser hinzugefügten, mit Kaliumpermanganat titrirten Eisensulfatlösung gefällt hat. Nach geschehener Einwirkung löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmt, wieviel Cubikcentimeter der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation des noch vorhandenen Eisenoxydulsalzes erforderlich sind. Zieht man diese von der Anzahl von Cubikcentimetern der Kaliumpermanganatlösung ab, welche der dem Wasser hinzugesetzten Menge der Eisensulfatlösung entspricht, so ergiebt sich aus der Differenz unmittelbar die Menge des auf das Eisenoxydulhydrat übertragenen, im Wasser vorhandenen freien Sauerstoffs.

Zu der Methode von Mohr sind erforderlich:

- 1) Eine titrirt, am besten auf $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäurelösung gestellte Lösung von Kaliumpermanganat.
- 2) Eine damit titrirt, saure Eisenvitriollösung, deren Titer, weil leicht veränderlich, häufig zu controliren ist und so gestellt wird, dass etwa gleiche Volume der Eisensulfatlösung und der $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäurelösung dieselbe Menge Kaliumpermanganat reduciren.

Ausführung des Versuches.

Man bringt 500 ccm des zu untersuchenden Wassers in eine luftdicht verschliessbare Flasche, welche damit nahezu vollständig angefüllt wird, fügt 10 ccm der Eisensulfatlösung hinzu und verdrängt die

¹⁾ Diese Berichte XII, 1551.

²⁾ Schützenberger und Risler haben (Bullet. soc. chim. 1878, XX. 150) auch Bedingungen angegeben, unter denen es möglich wird, mittelst des obigen Verfahrens den Sauerstoff im Blute zu bestimmen; wir verweisen bezüglich derselben auf die soeben citirte Abhandlung.

im oberen Theil des Gefässes vorhandene Luft durch einen Strom rasch eingeleiteter Kohlensäure, indem man die Vorsicht gebraucht, dass die Gaszuleitungsröbre nicht in die Flüssigkeit taucht. Man lässt nun mit Hülfe eines mit ausgekochter Natronlauge gefüllten und mit Glashahn versehenen Trichterrohrs, dessen unteres Ende man fast bis auf den Boden der Flasche in die Flüssigkeit einsetzt, soviel Natronlauge hinzufliessen, als zur Ausfällung des Eisenoxydulhydrats erforderlich ist, zieht das Trichterrohr heraus, verstöpselt die Flasche und lässt sie unter zeitweisem Umschütteln in einem mit warmem Wasser gefüllten Gefäss etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Danach kühlte man ab, löst den entstandenen Niederschlag möglichst rasch in überschüssiger Schwefelsäure auf und titriert bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat aus.

Beispiel.

10.6 ccm der angewandten Kaliumpermanganatlösung entsprachen 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäurelösung und daher $0.008g = 5.58$ ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B.

10 ccm der Eisensulfatlösung wurden genau von 10 ccm derselben Chamäleonlösung oxydiert.

Zum Versuch wurden 500 ccm des bei 12° und 760.5 mm B. mit Luft gesättigten Wassers angewandt, welche man mit 10 ccm der obigen Eisensulfatlösung, sowie mit Alkali versetzte u. s. f.

Nach halbstündiger Einwirkung und nach dem Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure waren zur Oxydation des unverändert gebliebenen Eisenoxydulsalzes 5 ccm Kaliumpermanganatlösung erforderlich.

Da die hinzugesetzten 10 ccm der Eisensulfatlösung, um oxydiert zu werden, 10 ccm der Chamäleonlösung bedürfen, so entsprechen $10 - 5 = 5$ ccm der Kaliumpermanganatlösung dem gebildeten Eisenoxydsalze und daher auch dem in den angewandten 500 ccm Wasser gelösten Sauerstoff. Dem in einem Liter derselben Wassers vorhandenen, freien Sauerstoff entsprechen mitbin 10 ccm derselben Chamäleonlösung. Da 10.6 ccm der letzteren 5.58 ccm Sauerstoff anzeigen, so wird der Sauerstoffgehalt des betreffenden Wassers, auf 1 Liter berechnet, nach der Proportion $10.6 : 5.58 = 10 : x$ zu 5.26 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B. gefunden, während nach dem von Bunsen ermittelten Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser das untersuchte Wasser 6.57 ccm Sauerstoff enthalten sollte.

Wie ersichtlich, ist der gefundene Werth etwas zu klein.

Die Resultate des Mohr'schen Verfahrens bleiben jedoch noch erheblicher hinter der Wirklichkeit zurück, wenn man das gefällte Eisenoxydulhydrat bei niedrigerer Temperatur auf den im Wasser gelösten Sauerstoff einwirken lässt. So wurde z. B. der Sauerstoff-

gehalt eines Wassers, welches tatsächlich 6 ccm Sauerstoff im Liter enthielt, nach dem Mohr'schen Verfahren bei einer Versuchstemperatur von 10° zu nur 3.6 ccm gefunden, während sich nach derselben Methode 4.92 ccm ergaben, als man die Temperatur der Versuchsfüssigkeit durch Eintauchen der Flasche in warmes Wasser auf 37° steigerte.

Der Sauerstoffgehalt von zwei anderen Wassern wurde bei verschiedenen Temperaturen nach Mohr, wie folgt, gefunden:

Temperatur	Wasser No. a	Temperatur	Wasser No. b
8°	0.89 ccm	3°	1.12 ccm
37.5°	2.00 -	37.5°	3.20 - .

Man darf daher nicht versäumen, bei etwas höherer Temperatur (ca. 40°) zu arbeiten, wenn man mit Hülfe des Mohr'schen Verfahrens annähernd mit der Wirklichkeit übereinstimmende Resultate erhalten will.

Bemerkungen zu den drei verschiedenen Bestimmungen des im Wasser gelösten Sauerstoffs.

Die vorstehende Arbeit ist durch die Berathungen einer vom deutschen Verein für öffentliche Gesundheitspflege zur Prüfung der Methoden zur Wasseranalyse berufenen Commission veranlasst worden. Die Aufgabe dieser Commission bestand unter Anderem darin, diejenigen analytischen Methoden namentlich zu machen, welche in möglichst kurzer Zeit die Ausführung einer Reihe von Bestimmungen der für die Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers wichtigen Substanzen in verschiedenen Wasserproben gestatten. Ferner war zuermitteln, in wie weit die Resultate dieser Methoden zuverlässige sind.

Die von uns bearbeiteten Sauerstoffbestimmungen kommen in Frage, wenn es sich darum handelt, festzustellen, welchen Anteil der gelöste Sauerstoff an den im Wasser verlaufenden vitalen und fermentativen Proceszen nimmt.

Wir haben mit Hülfe der drei verschiedenen Methoden zunächst den Sauerstoffgehalt eines mit Luft gesättigten Wassers bestimmt und bereits bei der Beschreibung der Methoden die erhaltenen Resultate mit den Werthen verglichen, welche sich aus den von Bunsen festgestellten Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser ergeben.

Wir haben ferner nach den drei verschiedenen Methoden den Sauerstoffgehalt einer grösseren Anzahl von in der Natur vorkommenden Wassern untersucht und stellen im Folgenden einige der dabei erhaltenen Resultate mit den bereits mitgetheilten zusammen.

In einem Liter Wasser wurden die nachstehenden auf 0° und 760 mm B. reducirten Mengen Sauerstoff aufgefunden:

Wasser	nach der gasvolumetrischen Methode	nach Schützenberger u. Risler	nach Mohr
No. I (dest. Wasser, m. Luftgesätt.)	6.66 ccm	6.85 ccm	5.26 ccm
No. II	3.44 -	4.00 -	2.80 -
No. III	3.76 -	3.68 -	-
No. IV	6.32 -	6.20 -	5.10 -
No. V	2.56 -	2.70 -	1.12 -
No. VI	3.25 -	3.80 -	2.35 -
No. VII	5.81 -	6.25 -	4.92 -

Wie ersichtlich, bleiben die nach Mohr ermittelten Werthe stets erheblich hinter den Resultaten der beiden anderen Methoden zurück; das Mohr'sche Verfahren ist daher zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs nicht zu empfehlen, obwohl der Versuch sich dabei leicht und mit nur geringen Hülfsmitteln ausführen lässt.

Die Resultate des gasvolumetrischen Verfahrens, sowie der Methode von Schützenberger und Risler stimmen besser mit einander überein; beide Methoden erfordern jedoch einen etwas complicirten Apparat und einige Uebung, wenn die dadurch ermittelten Werthe zuverlässige sein sollen. Im Allgemeinen liefert das gasvolumetrische Verfahren unzweifelhaft die absolut richtigsten Resultate, und nur in vereinzelten Fällen wird man Gefahr laufen, dass bei dem zum Ausstreichen der Luft aus dem Wasser erforderlichen längeren Erhitzen ein Theil des vorhandenen Sauerstoffs andere gleichzeitig anwesende Substanzen oxydirt und sich daher nicht als Gas entwickelt. Das Verfahren von Schützenberger und Risler vermeidet diesen Uebelstand, hat aber den Nachtheil, dass dabei die Endreaction nicht immer leicht zu erkennen ist, namentlich nachdem man grössere Mengen von Indigolösung in den Apparat gebracht hat. Auf der anderen Seite ist jedoch zu berücksichtigen, dass die dazu erforderlichen Reagentien ohne Mühe zu beschaffen sind und dass der Apparat daher unschwer von Neuem beschickt werden kann. Da ferner bei einmal hergerichtetem Apparat die Ausführung einer Bestimmung nach Schützenberger und Risler sich sehr einfach gestaltet und das Endresultat sich aus den beobachteten Werthen dabei leichter und schneller als bei dem gasvolumetrischen Verfahren berechnen lässt, so dürfte diese Methode doch am meisten zu empfehlen sein, wenn man nach einander und in kurzer Zeit eine grössere Anzahl von Sauerstoffbestimmungen in Wasser auszuführen hat, zumal es bei den Resultaten derartiger Bestimmungen immer mehr auf relative als auf absolute Richtigkeit ankommen wird¹⁾.

¹⁾ Gegen die Anwendbarkeit des Verfahrens von Schützenberger und Risler haben sich vor einiger Zeit die Hrn. J. König und L. Mutschler (diese Ber. X, 2017) ausgesprochen. Dieselben haben bei der Lectüre der Schützenberger'schen Abhandlungen übersehen, dass die von ihnen gerügten Mängel und Uebelstände den

Noch glauben wir hervorheben zu sollen, dass sich aus den Resultaten der verschiedenen Methoden nur dann Schlussfolgerungen ziehen lassen, wenn bei der Entnahme der Wasserproben, sowie bei dem Transport derselben die nothwendigen Vorsichtsmassregeln beobachtet worden sind. Die zur Probeentnahme dienenden, luftdicht verschliessbaren Gefässer müssen mit dem zu untersuchenden Wasser vollständig gefüllt werden, Bunsen¹⁾ und Fresenius²⁾ haben geeignete Verfahren zum Einfüllen des Wassers aus verschiedenen Tiefen angegeben. Bei dem Transport der Wasserproben ist eine starke, rüttelnde Bewegung nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Flaschen müssen vor der Untersuchung, welche sobald als möglich auszuführen ist, an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Bei der gasvolumetrischen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs kann man das zu untersuchende Wasser alsbald in den zum Auskochen dienenden Kolben füllen. Man verschliesst denselben zweckmässig mit einem Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein luftdicht verschiebbares, unten zugeschmolzenes Ableitungsrohr steckt. Dasselbe hat wenige Millimeter über seinem unteren, in den Kolben etwas hineinragenden Ende eine seitliche Oeffnung. Jenachdem man nun diese Oeffnung in die Kautschukdurchbohrung oder in den Kolben schiebt, gelingt es, das entnommene Wasser vollständig von der Luft abzuschliessen oder die Communication desselben mit irgend einem Apparat, z. B. dem früher beschriebenen Gassammler C herzustellen. O. Jacobsen³⁾ hat sich dieser Vorrichtung bei der Untersuchung der im Meerwasser enthaltenen Luft mit Vortheil bedient.

Nach den von Bunsen ermittelten Absorptionscoefficienten der Luft für Wasser vermag 1 l Wasser unter einem Druck von 760 mm aus einer von Ammoniak und Kohlensäure vollständig befreiten Luft bei den nachstehend verzeichneten Temperaturen die folgenden auf 0° und 760 mm B. reducirten ccm Sauerstoff aufzunehmen.

0°	= 8.63 ccm	11°	= 6.69 ccm
1	= 8.34 -	12	= 6.57 -
2	= 8.19 -	13	= 6.46 -
3	= 7.98 -	14	= 6.36 -
4	= 7.80 -	15	= 6.26 -
5	= 7.60 -	16	= 6.18 -
6	= 7.43 -	17	= 6.11 -
7	= 7.26 -	18	= 6.05 -
8	= 7.10 -	19	= 5.99 -
9	= 6.95 -	20	= 5.95 -
10	= 6.81 -		

Autoren der Methoden sehr wohl bekannt sind und aufgehoben oder vermieden werden, wenn man die in dem obigen Aufsatze von Neuem erörterten Vorsichtsmassregeln beobachtet.

¹⁾ Gasometr. Methoden II. Aufl. 16 u. 17.

²⁾ Fresenius Quantitative Analyse VI. Aufl. Bd. II. S. 188.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXVII, 12 u. 13.

Die obigen Werthe ändern sich unerheblich, wenn man gewöhnliche atmosphärische Luft, welche bekanntlich geringe Mengen von Kohlensäure und Ammoniak enthält, mit Wasser in Berührung bringt.

Die vom Wasser aus der Luft aufgenommene Sauerstoffmenge ist abhängig von der Temperatur (welche bei den soeben mitgetheilten Zahlen bereits berücksichtigt ist), und von dem Partiardruck des Sauerstoffs, welcher im geraden Verhältniss zu den in der Luft enthaltenen Volumprocenten von Sauerstoff steht.

Die procentische Zusammensetzung der Luft ist nur sehr wenig veränderlich und der Partiardruck des darin vorhandenen Sauerstoffs daher ebenfalls nur sehr geringen Schwankungen unterworfen. Die obigen Zahlen bezeichnen daher im Allgemeinen die Grenze, bis zu welcher die an der Oberfläche der Erde befindlichen Wasser sich mit Sauerstoff zu sättigen vermögen.

Der Partiardruck des Sauerstoffs wird sich stellenweise und vorübergehend erheblich ändern, wenn in einem mehr oder weniger abgeschlossenen Raume grössere Mengen anderer Gase sich der Luft beimischen oder wenn derselben rasch viel Sauerstoff entzogen wird. Der erstere Fall trifft zu, wenn z. B. in die in einem Brunnenrohr befindliche Luft bedeutende Quantitäten von Kohlensäure diffundiren, der letztere tritt ein, wenn durch Fäulnissprocesse etc. viel Sauerstoff aus der Luft verbraucht wird. In diesen Fällen wird mit dem Gehalt der Luft an Sauerstoff der Partiardruck desselben abnehmen und die von dem Wasser absorbierte Sauerstoffmenge demgemäß geringer werden.

Die Menge des in Wasser gelösten Sauerstoffs kann dagegen die obigen Werthe ein wenig übertreffen, wenn der atmosphärische Druck mehr als 760 mm beträgt. Welche Steigerung der Sauerstoffgehalt natürlicher Wasser erfahren kann, wenn durch Belichtung einer darin vorhandenen Vegetation kleine Mengen von Sauerstoff entwickelt werden, ist unseres Wissens bis jetzt nicht durch Versuche festgestellt. Natürliche Wasser können sich jedoch in der Tiefe unter Druck mit Luft sättigen und, an die Oberfläche gelangt, noch einige Zeit eine etwas grössere Menge Sauerstoff zurückhalten, als den mitgetheilten Zahlen entspricht. So ist es voraussichtlich zu erklären, dass Schützenberger¹⁾ und Risler in 11 Brunnenwasser der Sorbonne in Paris bei einem Barometerstande von 760 mm und Temperaturen von 10 resp. 10.5° bei zwei verschiedenen Bestimmungen 9.6 ccm Sauerstoff gefunden haben, während Wasser aus Luft bei den angegebenen Temperaturen und 760 mm B. nur 6.81 resp. 6.75 ccm Sauerstoff aufnehmen sollte.

¹⁾ Bullet. soc. chim. 1873, XIX, 156.

Nicht zu erklären ist es aber, wie J. König und L. Mutschler¹⁾ in 0.5 l unter gewöhnlichem Luftdruck bei 17° mit Luft gesättigten Wassers 6.80 resp. 5.74 ccm Sauerstoff, also in 1 Liter 13.60 resp. 11.48 ccm Sauerstoff gefunden haben können, während das Sättigungsvermögen des Wassers für Sauerstoff aus Luft bei 17° C und 760 mm B. nur 6.11 ccm Sauerstoff beträgt.

451. Wilhelm Michler und Fritz Salathé: Verhalten von Sulfochloriden gegen Amine.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

α-Naphthalinsulfochlorid und Dimethylanilin.

Erwärmte man Dimethylanilin (2 Mol.) und fügt allmählich *α*-Naphthalinsulfochlorid (1 Mol.) hinzu, so findet sofort Einwirkung statt. Nach beendeter Reaction ist das Produkt stark blau gefärbt. Dasselbe wurde mit Ammoniak übersättigt und das freigemachte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Während der Destillation verschwindet allmählich der gebildete Farbstoff und nach der Entfernung des Dimethylanilins hinterbleibt eine halbfeste, fadenziehende Masse, die auch nach langem Stehen noch dieselbe Consistenz beibehält. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure lässt sich aus dem zähen Rückstand ein basischer Körper ausziehen, der durch Ammoniak aus der salzsäuren Lösung in weissen Flocken niederfällt; nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol wird er in weissen Blättchen erhalten, die alle Eigenschaften des Tetramethyldiamidodiphenylmethans zeigen.

Die Analyse des Platindoppelsalzes, aus dem Chlorhydrat mit Platinchlorid bereitet, gab auch für obige Verbindung gut stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.57 pCt.	29.45 pCt.

Der nach der Extraction mit Salzsäure gebliebene Rückstand wurde in Alkohol gelöst, beim langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung schieden sich Krystalle aus, die noch mit einer schmierigen Masse durchzogen waren. Durch Abpressen zwischen Filtrierpapier und wiederholtes Umkristallisiren aus Alkohol wurden schliesslich gut ausgebildete Krystalle erhalten, die bei 91° schmolzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Körper ist

α-Naphtyldimethylamidophenylsulfon,
 $C_{10}H_7 \cdots SO_2 \cdots C_6H_4N(CH_3)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	69.45 pCt.	69.1 69.29 pCt.
H	5.46 -	5.2 5.40 -

¹⁾ Diese Berichte X, 2019.