

525. Ludwig Wilhelm Winkler: Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes.

(Vorgelegt in der k. ung. Akademie der Wissenschaften durch Herrn Prof. C. v. Than, am 16. April 1888.)

[Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.]

Die zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes angewandten Methoden, als Bunsen's¹⁾ gasometrisches Verfahren oder die Schützenberger'sche Titrirung²⁾ mit Natriumhydrosulfit, sind ihrer schwierigen Ausführbarkeit wegen für die Praxis nicht gut geeignet.

Das von Mohr empfohlene Verfahren³⁾ mit Ferrosulfat ist wohl einfach, allein nach vergleichenden Untersuchungen verschiedener Forscher⁴⁾⁵⁾⁶⁾ nicht genügend präcis.

In Anbetracht dieser Umstände machte mich Hr. Prof. v. Than darauf aufmerksam, dass es werthvoll wäre, eine Methode ausfindig zu machen, mit deren Hülfe sich im Wasser gelöster Sauerstoff rasch und pünktlich bestimmen liesse. Mit seiner Unterstützung arbeitete ich zu genanntem Zwecke die unten beschriebene Methode aus, die wesentlich im Folgenden besteht:

Man oxydirt durch den in einer gewogenen Menge Wasser gelösten Sauerstoff überschüssiges Manganhydroxyd in Gegenwart von Alkali zu Manganihydroxyd. Hernach setzt man zur Flüssigkeit Jodkalium und Salzsäure, wobei sich eine dem gelösten Sauerstoff äquivalente Menge Jod ausscheidet. Dieses titirt man mit Natriumthiosulfat-Lösung, woraus sich die Sauerstoffmenge genau berechnen lässt.

Zur Ausführung wendet man eine ungefähr zweimal normale Manganochlorid-Lösung an (in 100 ccm 40 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Man achte darauf, dass das Manganochlorid nicht mit Eisen verunreinigt sei. Aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung scheidet es höchstens Spuren von Jod aus.

1) Bunsen, Gasometrische Methoden, II. Aufl., S. 18. Zur Auskochung der im Wasser gelösten Gase construirten auch Reichardt, Jacobsen und B'ehrens Apparate. Zeitschr. f. analyt. Chem. XI, S. 271 und Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XIX, S. 409.

Compt. rend. 75, 879. Bull. Soc. chim. Par. XIX, 152 und XX, 145.

3) Mohr-Classen, Titrimethode VI. Aufl., S. 255.

4) König und Mutschler, diese Berichte X, 2017.

5) Tiemann und Preusse, diese Berichte XII, 1768.

6) König und Krauch, Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 259—282.

Weiterhin bereite man eine concentrirte Natriumhydroxyd-Lösung. Das käufliche Natriumhydroxyd ist seines Nitrit-Gehaltes wegen ungeeignet. Man kocht die Lauge in gewohnter Weise aus krystallisiertem Natriumcarbonat mit Calciumhydroxyd, am zweckmässigsten in einer Silber-Schale. Zu beachten ist, dass hauptsächlich die Verbrennungs-Producte des Leuchtgases mit der Lauge nicht in Berührung kommen, weil die Lauge dadurch mit viel salpetriger Säure verunreinigt wird. Man concentrirt die Lauge in einer Silberschale, bis sie ungefähr achtmal normal geworden. In einem Theile des so gewonnenen Natriumhydroxydes löst man Jodkalium auf; in 100 ccm etwa 10 g. Der Rest der Lauge ist auch nöthig und in geeigneter Weise aufzubewahren. Eine verdünnte, mit Salzsäure übersättigte Probe der jodkaliumhaltigen Natriumhydroxydlösung bläue eine Stärkelösung nicht sogleich; auch enthalte sie wenig Carbonat.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 ccm fassenden Flaschen aus, deren Inhalt man genau bestimmt. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an; dieses einfach in die Flasche zu gießen kann nur in dem Falle erlaubt werden, wenn das Wasser mit Luft gesättigt ist, entgegengesetzten Falles hat man das Wasser so lange durch die Flasche zu leiten, bis eine vollständige Erneuerung desselben anzunehmen ist. Die Reagentien sind sogleich in die Flasche einzuführen. Man benützt hierzu mit langem, engen Stiele versehene Pipetten von ungefähr 1 ccm Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefäßes einsenkt. Vorerst trägt man eine Pipette von der jodkaliumhaltigen Natriumhydroxyd-Lösung ein, hernach eine solche von der Mangansalz-Lösung. Man verschliesst die Flasche mit der Vorsicht, dass keine Luftblasen in ihr zurückbleiben und wendet sie einigemale um, um ihren Inhalt zu mischen. Es schwimmt ein dichter, flockiger Niederschlag in der Flüssigkeit, welcher sich rasch absetzt. Wenn der Niederschlag (nach Verlauf einiger Minuten) sich soweit gesetzt hat, dass der obere Theil der Flüssigkeit in der Flasche klar erscheint — wenn die Zeit nicht drängt, ist es gerathener, den Niederschlag vollständig setzen zu lassen — öffnet man die Flasche und trägt mit einer langstieligen Pipette ungefähr 3 ccm reine rauchende Salzsäure ein. Man verschliesst die Flasche abermals und mischt ihren Inhalt; der Niederschlag löst sich rasch und man erhält eine vom Jod gelb gefärbte Flüssigkeit, in welcher das Jod in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat gemessen wird.

In der Praxis wird eine $\frac{1}{100}$ normale Thiosulfat-Lösung am zweckmässigsten sein, einem jeden ccm entsprechen 0.055 825 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck).

Man erhält die in 1000 ccm Wasser gelöste Sauerstoff-Menge (A) in ccm, wenn man in die Formel die entsprechenden Werthe einsetzt:

$$A = \frac{0.055825 \cdot n \cdot 1000}{v},$$

n bedeutet die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter von der $\frac{1}{100}$ Normal-Lösung, v das Volum der Flasche in Cubikcentimeter.

Da Manganocarbonat dem Sauerstoffe gegenüber sich indifferent verhält, müssen wir bei jenem Wasser, welches bedeutendere Mengen Kohlensäure enthält, mehr Reagens anwenden. Für eine Flasche Brunnenwasser genügen gewöhnlich 2—2 Pipetten Reagens, auch bei an Sauerstoff reichem Wasser wenden wir 2—2 Pipetten Reagens an¹⁾. Je grösser die Menge des überschüssigen Manganohydroxydes ist, um so leichter setzt sich der Niederschlag.

Die Genauigkeit der Methode mögen folgende Bestimmungen illustriren:

Ausgekochtes destillirtes Wasser wurde mit von Kohlensäure und Ammoniak befreiter Luft gesättigt. Die Flaschen wurden in Zwischenräumen von 10 Minuten in geeigneter Weise mit dem mit Luft gesättigten Wasser gefüllt. Sowohl das mit Luft zu sättigende Wasser, als auch die Flaschen standen in einem eigens zu diesem Zwecke hergerichteten Wasserbade (von ca. 100 Liter Inhalt), um die Temperatur möglichst constant zu erhalten.

Es wurden zwei Reihen von Bestimmungen bei verschiedenem Barometerstand ausgeführt. Zum Zwecke der Vergleichbarkeit der Resultate bezieht man dieselben auf gleichen normalen Barometerstand (760 mm). Man berechnet dies auf Grund des Henry-Dalton'schen Gesetzes mit Hilfe folgender Formel:

$$C = A \cdot \frac{760 - f}{B - f},$$

wo A die Menge des in 1000 ccm Flüssigkeit gelösten Gases, f die der Temperatur entsprechende Dampf-Tension, B den auf 0° reducirten Barometerstand bedeutet. Die so gewonnenen Zahlen bedeuten, wieviel Cubikcentimeter Gas (C) durch 1000 ccm Flüssigkeit bei 760 mm Barometerstand absorhirt werden.

Es muss hervorgehoben werden, dass im Werke Bunsen's²⁾ zur Berechnung jener Absorptions-Coëfficienten, deren Bestimmung in

¹⁾ Es wird nicht in Betracht genommen, dass die in den Reagentien gelöste Sauerstoffmenge nur eventuell dieselbe ist, wie die in dem zu untersuchenden Wasser; aber der Unterschied kann in den meisten Fällen nur ein kleiner sein, und in Anbetracht dessen, dass die Reagenzmenge beiläufig ein Procent der ganzen Flüssigkeit ausmacht, ist es leicht begreiflich, dass dadurch nur ein unbedeutender Fehler begangen wird.

²⁾ Bunsen, Gas. Meth., II. Aufl., 230.

ähnlicher Weise ausgeführt wurde, wie diese Messungen (also nicht im Absorptiometer) eine andere Formel angegeben ist. Auf unseren Fall angewendet ist die Formel die folgende:

$$C = A \frac{760}{B}.$$

Nach meiner bescheidenen Ansicht wäre diese Formel unrichtig; die mit Hilfe dieser Formel berechneten Werthe werden, falls wir die Bestimmungen bei gleicher Temperatur, aber bei verschiedenem Barometerstand ausführen, nicht identisch sein.

Die von Flüssigkeiten absorbirte Gasmenge hängt bei derselben Temperatur von dem Drucke des Gases ab und ist demselben proportional. Es ist also bei der Berechnung nöthig, dass die der Temperatur entsprechende Dampftension vom beobachteten Barometerstand subtrahirt werde, die Differenz entspricht dem Drucke des trockenen Gases; und da wir suchen, wieviel in jenem Falle absorbirt wird, wenn der Druck des Gases und des Dampfes zusammen dem einer 760 mm hohen Quecksilbersäule gleich ist, so müssen wir auch von den 760 mm dieselbe Tension subtrahiren.

Zwar ist der Unterschied im Falle, dass wir die Bestimmungen bei niedriger Temperatur und in der Nähe des normalen Barometerstandes ausführen, ob wir zu den Berechnungen die eine oder die andere Formel benützen, nicht gross, trotzdem ist es aus principiellen Gründen wichtig die richtige Formel zu benutzen.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Barometerstand auf 0° reducirt = 7461 mm

Temperatur = 16.83° C.

1 ccm Thiosulfatlösung . . . = 0.070956 ccm Sauerstoff.

| Wasser in ccm | Verbrauchte Thiosulfat- lösung ccm | Entspricht Sauerstoff in ccm | In 1000 ccm Wasser Sauerstoff ccm | In 1000 ccm Wasser, Sauer- stoff bei 760 mm Barometer- stand ccm |
|---------------------|---|---------------------------------------|--|---|
| 238.4 | 22.61 | 1.6043 | 6.7295 | 6.857 |
| 233.1 | 22.07 | 1.5660 | 6.7181 | 6.846 |
| 233.3 | 22.07 | 1.5660 | 6.7123 | 6.840 |
| 240.8 | 22.81 | 1.6185 | 6.7213 | 6.849 |
| 220.2 | 20.83 | 1.4780 | 6.7121 | 6.840 |
| 252.9 | 23.89 | 1.6951 | 6.7021 | 6.829 |

Mittel = 6.844 ± 0.014 (= 0.20 pCt.) ccm. Sauerstoff in 1000 ccm.

| | | |
|--------------------------------|---|--------------------------|
| Barometerstand auf 0° reducirt | = | 739.0 mm |
| Temperatur | = | 16.90° C. |
| 1 ccm Thiosulfatlösung . . . | = | 0.070956 ccm Sauerstoff. |

| Wasser in ccm | Verbrauchte Thiosulfat- lösung ccm | Entspricht Sauerstoff in ccm | In 1000 ccm Wasser Sauerstoff ccm | In 1000 ccm Wasser, Sauer- stoff bei 760 mm Barometer- stand ccm |
|---------------------|---|---------------------------------------|--|---|
| 238.4 | 22.37 | 1.5873 | 6.6581 | 6.851 |
| 233.1 | 21.82 | 1.5483 | 6.6420 | 6.834 |
| 233.3 | 21.77 | 1.5447 | 6.6211 | 6.813 |
| 240.8 | 22.62 | 1.6050 | 6.6654 | 6.858 |
| 220.2 | 20.64 | 1.4645 | 6.6509 | 6.844 |
| 252.9 | 23.60 | 1.6746 | 6.6214 | 6.813 |

Mittel = 6.836 ± 0.022 (= 0.33 pCt.) ccm Sauerstoff in 1000 ccm.

Der Mittelwerth der zwei Bestimmungsreihen ist der folgende: bei 16.87° C. und 760^mmm Barometerstand enthalten 1000 ccm mit Luft gesättigtes destillirtes Wasser 6.840 ccm Sauerstoff absorbtirt.

Wenn wir aus dieser Zahl, den partialen Druck des in der Luft enthaltenen Sauerstoffes (20.96 pCt.) in Betracht genommen, den Absorptionscoëfficienten berechnen, so finden wir bei 16.87° C. als Absorptionscoëfficient 0.03263. Nach Bunsen ist bei 17° der Absorptionscoëfficient 0.02914, was einem Unterschied von etwa 12 pCt. entspricht.¹⁾

¹⁾ Bunsen definirt den Absorptionscoëfficienten, wie folgt: »Wir nennen die auf 0° und 0.76 m Quecksilberdruck reducirten Gasvolumina, welche von der Volumeneinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck 0.76 m absorbtirt worden, Absorptionscoëfficienten.« Diese Definition ist nicht ganz präcis, weil wir nicht wissen, wie der Ausdruck »unter dem Quecksilberdruck 0.76 m absorbtirt werden« zu verstehen ist. Soll der Druck des trockenen Gases oder sammt der Tension 0.76 m betragen? Die vermittelst des Absorptiometers bestimmten Coëfficienten drücken aus, — wie aus den Berechnungen ersichtlich — wie viel absorbtirt wird, wenn der Druck des trockenen Gases 760 mm beträgt; jene Coëfficienten dagegen, welche nicht mit dem Absorptiometer bestimmt worden sind, wollen — abgesehen von der Fehlerhaftigkeit der Formel — die bei normalem Barometerstand absorbtirte Gasmenge ausdrücken. Die Definition in ihrer ersteren Auffassung kann praktischer sein, in der letzteren dagegen ist sie — nach meiner bescheidenen Ansicht — natürlicher. Auch unter dem obigen Werth 0.03263 ist die bei 760 mm Barometerstand absorbtirte Gasmenge zu verstehen und so mit dem

Dass die Bestimmungen Bunsen's nicht fehlerfrei sind, halten schon König und Krauch für wahrscheinlich; hierauf bezieht sich in ihrer schönen Arbeit hauptsächlich folgende Stelle¹⁾: »Wir glauben daher aus diesen Versuchen annehmen zu müssen, dass die von Bunsen berechneten Absorptionscoëfficienten der Luft für destillirtes Wasser nicht unter allen Umständen maassgebend sind.«

Nach vielen Versuchen bin ich zur festen Ueberzeugung gekommen, dass die vermittelst der jodometrischen Methode bestimmten Werthe der Wahrheit entsprechen und die Bestimmungen Bunsen's fehlerhaft sind. Als Beleg führe ich hier nur folgendes an.

Durch Titriren wurde bestimmt, wie viel Sauerstoff in mit Luft gesättigtem Wasser in der Nähe von 24° enthalten ist. Die Resultate sind die folgenden:

Barometer auf 0° reducirt . . . = 742.9 mm
 1 ccm Thiosulfatlösung = 0.10314 ccm Sauerstoff.

| t | Wasser in ccm | Verbrauchte Thiosulfat- lösung ccm | Entspricht Sauerstoff in ccm | In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm | In 1000 ccm Wasser, Sauer- stoff bei 760mm Barometer- stand ccm |
|--------------------|---------------------|---|---------------------------------------|---|--|
| 23.45 ⁰ | 233.1 | 13.32 | 1.3738 | 5.8937 | 6.033 |
| 23.55 | 233.3 | 13.22 | 1.3635 | 5.8444 | 5.983 |
| 23.60 | 240.8 | 13.68 | 1.4110 | 5.8594 | 5.998 |
| 23.80 | 220.2 | 12.46 | 1.2851 | 5.8361 | 5.975 |
| 24.00 | 252.9 | 14.28 | 1.4728 | 5.8238 | 5.962 |

Mittel = bei 23.64° C. 5.990 ccm Sauerstoff in 1000 ccm Wasser.

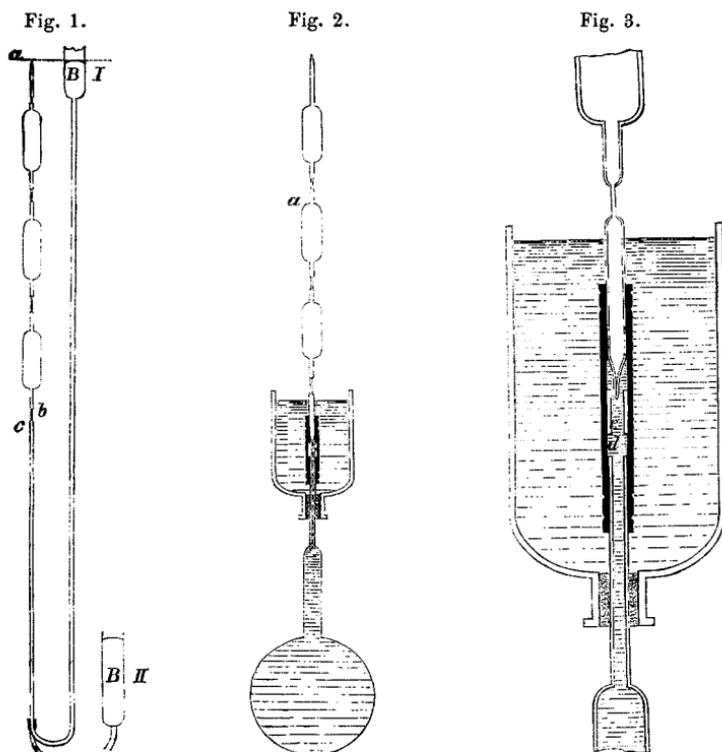
Andrerseits wurde durch Auskochen der Luftgehalt des Wassers bestimmt in der Nähe derselben Temperatur.

Die zum Auskochen der im Wasser gelösten Gase üblichen Apparate habe ich nicht für genügend sicher gefunden; in Anbetracht dessen construirte ich einen Apparat, vermittelst dessen ich nur die im Wasser gelöste Luft und zwar sehr annähernd deren ganze Menge erhalten zu haben glaube.

Werthe Bunsen's, welcher, den Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs als Grundlage genommen, berechnet ist, eigentlich nicht vergleichbar. Der Unterschied ist natürlicherweise noch bedeutender, wenn wir berechnen, wie viel dann absorbirt wird, wenn der Druck des trockenen Gases 760 mm beträgt; in diesem Falle ist der Coëfficient 0.03326 und zeigt von Bunsen's Werth einen Unterschied von 14.8 pCt.

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chem. XIX, 267.

An das Ende einer meterlangen Glasröhre sind drei übereinander stehende Glasgefäße angeschmolzen, die Gefäße besitzen einzeln einen Inhalt von ungefähr 50 ccm und sind miteinander durch capillar ausgezogene Röhren verbunden (Fig. 1). Das ganze Gefäßsystem muss luftleer gemacht werden, was ich dadurch erreichte, dass ich mittelst einer Asphaltkautschukröhre ein trichterähnliches Gefäß (*B*) mit dem Ende der langen Röhre verband. Nun wurde der ganze Apparat mit Quecksilber gefüllt und nachher bei *a* genau über dem Niveau des Quecksilbers die capillare Röhre abgeschmolzen. (Lage I) Wenn



wir nun das Gefäß *B* in genügend tiefe Lage bringen (Lage II), so entsteht in den Gefäßen, wie in einem Barometer luftleerer Raum. Da Quecksilber Gase absorbiert enthält, ferner auch an der Glaswandung Luft haftet, wurde das Gefäß *B* mehrere Male gehoben und gesenkt und endlich, das bei *A* angesammelte Gasquantum durch Oeffnen der capillaren Röhre entlassen und nun erst die Röhre endgültig zugeschmolzen. Nachdem dieses beendigt, wurde das Gefäß *B* in tiefe Lage versetzt, so dass das Quecksilber ungefähr bei *c* stehen kommt, und dann die Röhre bei *b* ebenfalls abgeschmolzen.

Das mit Luft gesättigte Wasser wurde noch im Wasserbade in beiläufig 1000 ccm grosse Ballons überführt. Am engen Halse des Ballons wurde ein trichterförmiges Glasgefäss befestigt, hierauf die luftleere Röhre vermittelst einer dickwandigen Kautschukröhre verbunden — dazwischen das Stückchen Glasrohr *c* angebracht, der Art, wie es aus der Zeichnung ersichtlich (Fig. 2 und 3). Der Trichter wurde mit Wasser gefüllt und das Ende der Capillarröhre, indem das kurze Glasrohr *c* mit einer Zange festgehalten und das Glasrohrsystem seitwärts geneigt wurde, abgebrochen, wodurch die Verbindung zwischen der luftleeren Röhre und dem Ballon hergestellt wurde. Hierauf wurde das Wasser durch 3 Stunden heftig gekocht, nachher das Kochen derart regulirt, dass wenn bei *d* das Kautschukrohr zusammengesprengt wurde, das Wasser beiläufig bis *a* zu stehen kam, und dann das erste Rohr abgeschmolzen.

Nach wiederholtem 3 Stunden langem Kochen, was durch abwechselnd stärkeres Erhitzen des Kolbens und der zweiten Röhre erreicht wurde, war anzunehmen, dass das im Wasser enthaltene sämmtliche Gas entwichen wäre, und jetzt wurde auch die zweite Röhre abgeschmolzen. Auch in diesem Gefässe waren regelmässig 0.5 ccm bis 1.0 ccm Gas enthalten.

Die dritte Röhre wird nach 24 Stunden abgeschmolzen, wenn das Wasser schon gänzlich erkaltet ist. Dies dient nur zur Kontrolle, ob das Auskochen vollständig war und ob der ganze Apparat gut schliesst. Die Röhre unter Quecksilber geöffnet füllt sich fast vollständig; das enthaltene Gasvolum beträgt kaum 0.05 ccm.

Die Bestimmung des Volums und die Zusammensetzung des Gases wurde nach der von Bunsen festgesetzten sehr präzisen gasometrischen Methode ausgeführt. Die Daten sind die folgenden:

| t | Wasser in ccm | Gewonnenes Gas in norm. ccm | Barometerstand auf 0° reducirt mm | In 1000 ccm Wasser enthaltene Gasmenge ccm | Aus 1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometerstand ccm | Sauerstoffgehalt in pCt. | Aus 1000 ccm Wasser gewonnener Sauerstoff bei 760 mm Barometerstand ccm |
|-------|------------------|--------------------------------|---|---|--|-----------------------------|--|
| 24.10 | 1209.3 | 20.68 | 741.2 | 17.101 | 17.548 | 33.81 | 5.933 |
| 23.85 | 1091.5 | 18.90 | 740.3 | 17.316 | 17.791 | 33.67 | 5.933 |
| 24.05 | 1209.3 | 20.80 | 748.3 | 17.200 | 17.477 | 33.73 | 5.895 |
| 24.65 | 1209.3 | 20.74 | 751.5 | 17.150 | 17.350 | 33.69 | 5.845 |

Mittel = bei 24.24° C. 5.916 ccm Sauerstoff aus 1000 ccm Wasser.

In den Gasgemischen war keine Spur Kohlendioxyd: Kalkwasser mit dem Gase geschüttelt bewahrte seine Durchsichtigkeit.

Die durch Auskochen und Titriren gewonnenen Resultate mit einander verglichen stimmen, die unvermeidlichen, aber verhältnissmässig kleinen Versuchsfehler in Betracht genommen, vollständig. Dadurch ist der Beweis geliefert, dass die vermittelt der jodometrischen Methode gewonnenen Resultate die wahren sind.

Die aus dem Wasser ausgekochte Luft weicht von den Werthen Bunsen's nicht nur ihrer Menge, sondern auch ihrer Zusammensetzung nach, wesentlich ab. Nach Bunsen ist die chemische Zusammensetzung zwischen 0° — 24° dieselbe; 34.91 pCt. Sauerstoff und 65.09 pCt. Stickstoff.

Meine diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen, aber schon ist es aus ihnen ersichtlich, dass die aus dem Wasser ausgekochte Luft ihrer Zusammensetzung nach von der bei der Sättigung herrschenden Temperatur nicht unabhängig ist: bei Steigerung der Temperatur fällt der Sauerstoffgehalt.

Der Sauerstoffgehalt ist annähernd der folgende:

| | | |
|-----------------|---------|-----------|
| bei 0° | | 35.1 pCt. |
| 10 $^{\circ}$ | | 34.8 » |
| 20 $^{\circ}$ | | 34.3 » |
| 25 $^{\circ}$ | | 33.7 » |

König und Krauch fanden zwischen 15 und 16 $^{\circ}$: 32.17 pCt., Regnault 32.0 pCt. Sauerstoff. Die Ursache dessen, dass Bunsen einen höheren Sauerstoffgehalt gefunden, kann in der Construction des Apparates liegen. Die Oberfläche der angewendeten Kautschukschläuche ist bedeutend, und wir wissen aus Graham's Untersuchungen, dass durch Kautschuk die Luft nicht unverändert durchdringt, sondern ihr Sauerstoffgehalt auf 41 pCt. steigt.

Die titrimetrische Methode lässt sich auch zur Bestimmung des in natürlichen Wässern enthaltenen Sauerstoffes gut anwenden. Als Beispiel führe ich die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Budapester Leitungswassers vom 6. März 1888 an. Im chemischen Institute der Universität wurde ein Hahn der Leitung mit einer Glasröhre verbunden und vermittelt dieser 10 Minuten lang durch die Flasche geleitet. Nun konnte man annehmen, dass das in der Flasche enthaltene Wasser mit dem der Leitung auch an Sauerstoffgehalt identisch sei. Die Mengen der eingetragenen Reagentien waren nicht gleich (1—3 ccm), dennoch zeigen die Zahlen unter einander eine vollkommene Uebereinstimmung, woraus ihre gänzliche Unabhängigkeit von der Menge der Reagentien hervorgeht. Die Daten sind die folgenden:

| t | Wasser in ccm | Verbrauchte $\frac{1}{100}$ Thiosulfat- lösung ccm | Entspricht Sauerstoff ccm | In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm |
|------------------|---------------------|---|---------------------------------|---|
| 5.7 ⁰ | 238.4 | 18.00 | 1.00485 | 4.212 |
| 5.7 | 233.1 | 17.60 | 0.98252 | 4.215 |
| 5.6 | 233.3 | 17.65 | 0.98531 | 4.233 |
| 5.5 | 240.8 | 18.20 | 1.01602 | 4.219 |
| 5.3 | 220.2 | 16.65 | 0.92949 | 4.221 |

Mittel = 4.218 ± 0.006 (0.14 pCt.) ccm Sauerstoff in 1000 ccm Wasser.

Die natürlichen Wässer enthalten häufig Nitrite, in welchem Falle man die Sauerstoffbestimmung in etwas geänderter Weise ausführt.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff entsteht neben freiem Jod Stickoxyd. Die Gegenwart von Stickoxyd wirkt bei jodometrischen Arbeiten sehr störend, indem es aus der Luft Sauerstoff auf den Jodwasserstoff zu übertragen vermag ¹⁾.

Um den störenden Einfluss der salpetrigen Säure zu eliminiren, wird die Sauerstoffbestimmung so modificirt, dass die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt wird. Dies wird dadurch erreicht, dass Kaliumjodid nur nachträglich, also nach der Ansäuerung mit Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben wird. Beim Ansäuern löst sich theilweise auch das Manganhydroxyd unter Bildung von Manganichlorid, eine durch ihre energisch oxydirende Wirkung ausgezeichnete Verbindung.

Durch eigens angestellte Versuche, welche ich hier anzuführen als überflüssig erachte, überzeugte ich mich, dass die Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Manganichlorid in quantitativem Sinne verläuft. Zur Oxydation der salpetrigen Säure wird ein Theil des im Wasser gelösten Sauerstoffes verbraucht, desgleichen oxydiren sich auf Kosten des gelösten Sauerstoffes auch theilweise die im Wasser eventuell vorhandenen organischen Substanzen, und will man daher die Menge des gelösten Sauerstoffes wissen, so müssen wir auch wissen, wieviel Sauerstoff von jenen in Anspruch genommen wurde, kurz es ist eine Correction nöthig. Der Werth der Correction ergibt sich, wenn man eine gemessene Menge des auf seinen Sauerstoffgehalt zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wieviel von dem wirkungsfähigen Chlor verschwunden ist.

¹⁾ Aus diesem Grunde ist die Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst der in Mohr-Classen's Titrimethode (VI. Aufl. S. 645) angegebenen jodometrischen Methode kaum möglich.

Die Ausführung des modificirten Verfahrens, welches in jenem Falle stets anzuwenden ist, wenn 1000 ccm Wasser mehr als 0.1 mg salpetrige Säure enthalten, ist die folgende:

Wir benutzen jene Natriumhydroxydlösung, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das erörterte, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man zwei bis drei Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit Kaliumjodid. Die zur Correction benöthigte Manganichloridlösung wird nur beim Gebrauche bereitet und zwar folgender Weise: Man giebt in einen halben Liter destillirten Wassers ungefähr 1 ccm von der reinen Natriumhydroxydlösung, nachher 5 bis 10 Tropfen von der Manganochloridlösung. Nach dem Mischen wird soviel Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben, dass der Niederschlag sich löst. Es ist angezeigt zur schon sauren Flüssigkeit einige Gramme krystallisirtes Manganochlorid zu setzen, man braucht so weniger Salzsäure zur Lösung des Niederschlages.

Von dieser Manganichloridlösung messen wir zweimal 100 ccm ab (in speciellen Fällen auch mehr). Die ersten 100 ccm verdünnen wir mit destill. Wasser, zu den andern geben wir 100 ccm von dem zu untersuchenden Wasser.

Nach Vermengen warten wir 2—3 Minuten und setzen dann zu beiden Kaliumjodid und messen das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung ergibt sich der Werth der Correction für 100 ccm Wasser. Man berechnet den Werth der Correction bei der zur Titrirung des Sauerstoffs angewandten Wassermenge und addirt ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung. In Fällen, wo die annähernde Bestimmung des Sauerstoffes genügt, kann die Correction auch wegbleiben.

Die folgenden Bestimmungen wurden ausgeführt, um zu beweisen, dass auch in Gegenwart von salpetriger Säure und organischer Substanzen der gelöste Sauerstoff sich genügend genau bestimmen lässt.

Die Flaschen *a* und *b* wurden mit mit Luft gesättigtem Wasser gefüllt. Zu 2000 ccm desselben Wassers wurden 20 ccm Kaliumnitritlösung = 0.002 g N_2O_3 und 5 ccm Eiweisslösung gegeben. Mit diesem verunreinigten Wasser wurden die Flaschen *c*, *d*, *e* und *f* gefüllt ¹⁾. In den Flaschen *a* und *b* wurde zur Bestimmung des Sauerstoffes die kaliumjodidhaltige Natriumhydroxydlösung verwendet; in 1000 ccm wurde 6.136 und 6.143 ccm, im Mittel 6.140 ccm Sauerstoff gefunden.

In der Flaschen *c*, *d*, *e* und *f* wurde die Bestimmung des gelösten Sauerstoffes mit jener Modification ausgeführt, welche in Gegen-

¹⁾ Zur Oxydation der in 100 ccm Wasser enthaltenen salpetrigen Säure und der organischen Substanzen waren 5.2 ccm $\frac{1}{100}$ normal Chamäleonlösung nöthig.

wart von salpetriger Säure als nöthig bezeichnet wurde. Das Resultat ist das folgende:

Correction für 100 ccm Wasser = 0.75 ccm $\frac{1}{100}$ norm. Thio-sulfatlösung.

| | Wasser in ccm | Verbrauchte $\frac{1}{100}$ Thio- sulfatlösung ccm | In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ohne Correction ccm | Correction ccm | In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff mit Correction ccm |
|----------|---------------------|---|---|-------------------|---|
| <i>c</i> | 233.3 | 23.65 | 5.65 | 1.76 | 6.08 |
| <i>d</i> | 240.8 | 24.55 | 5.69 | 1.80 | 6.11 |
| <i>e</i> | 220.2 | 22.65 | 5.74 | 1.65 | 6.16 |
| <i>f</i> | 252.9 | 25.80 | 5.69 | 1.90 | 6.11 |

Mittel = 6.12 ccm Sauerstoff.

Zum Schlusse sei noch die Sauerstoffbestimmung des aus dem gewöhnlichen Brunnen des chemischen Institutes entnommenen Grundwassers angeführt. Es ist sehr unrein und enthält auch Nitrite.

Vorher hatte ich mich schon überzeugt, dass der Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers selbst nach halbstündigem Pumpen nicht constant ist; damit aber die Abweichungen nicht der Unvollkommenheit der Methode zugeschrieben werden, bewerkstelligte ich die Füllung dermassen, dass das Wasser zugleich durch zwei Flaschen floss. Die Resultate sind die folgenden:

Temperatur des Brunnenwassers 11° C.
 » der Luft 13° C.
 am 17. März 1888.

| In 100 ccm Wasser Sauerstoff ohne Correction ccm | In 100 ccm Wasser Sauerstoff mit Correction ccm |
|---|--|
| { 3.27 | { 3.50 } |
| { 3.29 | { 3.53 } |
| { 3.41 | { 3.64 } |
| { 3.43 | { 3.67 } |
| { 3.40 | { 3.63 } |
| { 3.38 | { 3.61 } |

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, Hrn. Prof. C. v. Than für seine gütigen Rathschläge auch hier meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Aus dem chem. Univ.-Labor. des Prof. C. v. Than in Budapest.