UEBER DIE OXYDIERBARKEIT DES MEERWASSERS DURCH KALIUMPERMANGANAT

VON

DR. E. RUPPIN, KIEL

Eine wichtige Zahl in der Wasseranalyse ist die, welche angiebt, wieviel Kaliumpermanganat oder Sauerstoff erforderlich ist, die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe zu oxydieren. Im Gebrauchs- und Trinkwasser zieht man aus dieser Zahl Schlüsse auf die Verunreinigungen, im Meerwasser wird man daraus auf die Menge der vorhandenen Nährstoffe schliessen können, falls es sich nicht etwa um Wasser handelt, das aus stagnierenden Stellen stammt.

Die in Betracht kommenden Methoden findet man in Tiemann-Gärtner, Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wasser zusammengestellt, daselbst wird auch der Wert der vorhandenen Methoden diskutiert. Sie sind alle für Süßwasser ausgearbeitet, auf stark chloridhaltiges Wasser sind sie nicht anwendbar. Zur Not könnte man sich an die Methode von Tidy halten, der ein gemessenes Wasserquantum in der Kälte mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure versetzt, das Gemisch 2—3 Stunden stehen lässt, dann Jodkalium zusetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Im erwähnten Handbuch wird schon aufmerksam gemacht, dass die Einwirkung von Permanganat bei niedriger Temperatur nur sehr langsam und unvollkommen ist und von der Höhe der Zimmertemperatur abhängt. Eine zweite in Betracht kommende Methode ist die von Schulze-Trommsdorff. Ihrer hat sich Natterer bedient, der die Untersuchungen an Bord des österreichischen Schiffes Pola bei den Reisen im Mittel- und Rotenmeer ausgeführt hat. Bei dieser Methode erfolgt die Oxydation in alkalischer Lösung, und Chloride sollen darauf nicht störend einwirken nach Gustave de Ridder (1). Dies hatte ich auch gefunden bis zu einem Kochsalzgehalt, der 8000 mg Chlor im Liter entspricht (2). Das ist aber nicht mehr zutreffend, wenn man mit Meerwasser arbeitet, denn erstens übersteigt der Chlorgehalt des Meerwassers diese Menge um mehr wie 100 %, und zweitens ist Meerwasser keine Kochsalz-

lösung, sondern es befinden sich auch Magnesium und Calciumionen darin, die die Reaktion zwischen Chlor und Permanganat erheblich beschleunigen. Bei dieser Methode wird das überschüssige Permanganat bei einer Temperatur von 50—60° in saurer Lösung mit Oxalsäure versetzt und diese zurücktitriert. In beiden Stadien findet eine Reaktion zwischen Permanganat und Chlor statt und es ist unmöglich einen scharfen Endpunkt beim Titrieren zu erhalten. Bei niedriger Temperatur anzusäuern, um das Permanganat mit Oxalsäure zu zerstören, geht nicht, weil dann die Reaktion zu träge verläuft. Im Anschluss an Kessler und Zimmermanns Methode der Oxydation von Eisenoxydul in Gegenwart von Mangansalz hatte ich gefunden, dass, wenn man die Oxydation der organischen Substanzen durch Mangansuperoxyd vornimmt, gefällt in der sauren Reaktionsflüssigkeit durch Einwirken von Permanganat auf Mangansulfat, man in weitem Masse von der Gegenwart von Kochsalz unabhängig wird (2). Leider erwies sich auch dieser Weg bei Meerwasser ungangbar, denn die Reaktion zwischen Mangansuperoxyd und Chlor war zu schnell, als dass man die Methode hätte brauchen können.

An sonstigen neueren Verfahren wären noch die von Duyk und Lenormand zu nennen. Duyk (3) fällt erst sämtliche Halogene mit feuchtem Silberoxyd und bestimmt dann die organischen Substanzen wie üblich. Dieser Weg ist theoretisch einwandfrei, aber wenn man eine grössere Reihe von Bestimmungen in Meerwasser ausführen will, so verbraucht man eine grosse Menge Silberoxyd, wodurch das Verfahren sehr teuer und zeitraubend wird, ausserdem ist zu bedenken, dass sämtliches Plankton mit in den Niederschlag geht und sich somit der Bestimmung völlig entzieht.

Lenormand (4) will die alkalische Lösung mit Permanganat oxydieren und das nicht verbrauchte kolorimetrisch bestimmen. Die kolorimetrischen Methoden sind ja bei geringen Substanzmengen sehr elegant, doch leidet man häufig an dem Uebelstand, dass man nicht vergleichbare Farbtöne erhält, so dass eine titrimetrische Methode immer vorzuziehen ist. Ausserdem entziehen sich hierbei die Substanzen, die sich beim Ansäuern noch oxydieren können, z. B. die möglicher Weise bei der Oxydation in alkalischer Lösung entstandene Oxalsäure, der Bestimmung. Drschewetzky (6) kommt zum Schluss, dass zur Zeit eine Bestimmung in chlor- und bromhaltigen Wässern unmöglich ist.

In jüngster Zeit sind eine grössere Menge Bestimmungen der oxydierbaren Substanzen in Meerwasser von Thoulet (5) ausgeführt worden. Er wendet sich zunächst gegen Natterer und die Methode Schulze Trommsdorf, der er zum Vorwurf macht, dass die dabei auftretende gelbe Farbe, die Rosafärbung am Ende der Reaktion nicht erkennen lässt. Ich glaube Thoulet hat dabei übersehen, dass die erwähnte gelbe Farbe beim Ansäuern und Versetzen mit Oxalsäure verschwindet.

Er empfiehlt alsdann die alte Methode von Kubel mit dem Unterschiede, dass er nicht die Oxalsäure als Urtiterflüssigkeit verwendet sondern das Kaliumpermanganat, worin ihm sicher niemand folgen wird, da sich die Oxalsäurelösung leichter herstellen lässt als die Permanganatlösung. Dass die Kubelsche Methode für chloridhaltiges Wasser nicht anwendbar ist, habe ich schon nachgewiesen. Bei einem Gehalt von 4000 mg Chlor in Form von Kochsalz wurden schon 11,39 mg Permanganat pro Liter zersetzt durch die Reaktion zwischen Permanganat und Chlorid, bei 10,000 mg Chlor 22,38 mg, wobei die Flüssigkeit am Ende des Kochens nicht mehr rot war. Thoulet findet auch ganz enorme Mengen Sauerstoffverbrauch, für den Liter Seewasser 29 mg während Natterers Zahlen sich zwischen 1,12—5,99 ccm bewegen.

Ich habe um den Permanganatverbrauch für Meerwasser zu bestimmen einen neuen Weg eingeschlagen, gewissermassen eine Kombination der Verfahren von Schulze-Trommsdorff und Tidy. Die Oxydation geschieht nach Schulze in einem Erlenmeyerkolben in dessen Hals ein eingeschliffener Aufsatz eingesetzt werden kann. Der Aufsatz wird mit etwas 10% igr. Jodkaliumlösung beschickt. Nach beendeter Oxydation kühlt man auf 60°, säuert an und setzt den Aufsatz sofort auf. Zur Sicherheit kann man noch den Schliff mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung dichten. Wenn sich die Flüssigkeit durch Wechselwirkung zwischen Chlorid und Permanganat zu verfärben beginnt, lässt man durch den Aufsatz 5 ccm Jodkaliumlösung eintreten und kühlt auf Zimmertemperatur weiter. Dann spült man den Inhalt des Aufsatzes in den Kolben und titriert mit $\frac{1}{100}$ n Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod, oder man setzt 10 ccm Thiosulfatlösung zu und titriert mit $\frac{1}{100}$ Jodlösung zurück. Die Jodlösung wird durch Abwägen resublimierten und getrockneten Jodes hergestellt, Permanganat und Thiosulfat sind auf die Jodlösung eingestellt.

Bei der Bestimmung des Verbrauchs an Permanganat habe ich mich nicht genau an die Schulze-Trommsdorff'schen Angaben gehalten. Es wird vorgeschrieben, die Oxydation mit 100 ccm vorzunehmen und $\frac{1}{2}$ ccm 33 % igr. Natronlauge und 10 ccm Permanganatlösung zuzusetzen. Ich glaube davon abweichen zu müssen, da man bei diesen Mengenverhältnissen im Nordseewasser 0,5—1,5 ccm Permanganat verbraucht.

August 1903

Station	Tiefe	Salz ‰	Permanganatverbrauch mg p. Liter	Mit Plankton- netz durch- fischte Wassersäule	Plankton- volumen ccm	Planktonart
N ₄	0	34,89	7,6	35—0	72	Copepoden, Peridineen
N ₄	83	34,96	1,74	80—35	24	Peridineen meist leer
N _{4a}	5	34,96	4,6	34—0	104	Ceratien Peridineen Tiere
N _{4a}	95	34,96	1,9	94—34	32	Peridineen
N ₅	5	33,68	2,05	35—0	168	Ceratien Diatomeen, Tiere
N ₅	61	34,96	1,74			
N ₆	5	30,69	2,2	15—0	160	Diatomeen, Ceratien (Tiere)
N ₆	91	35,16	1,6	90—35	184	Diatomeen, Ceratien, Tiere
N ₇	5	28,55	3,0			Ceratien, Tiere
N ₇	265	35,20	1,9			
N ₈	5	29,30	2,8	15—0	200	Ceratien (Tiere)
N ₈	350	35,21	1,4	340—0	272	
N ₉	5	30,72	3,0	20—0	544	Rhizosolenien, Ceratien, Tiere
N ₉	460	35,20	1,6	450—0	952	
N ₁₁	5	29,31	3,0	25—0	272	Ceratien, Diatomeen (Tiere)
N ₁₁	54	34,86	1,6	55—0	640	
N ₁₂	5	29,69	2,7	27—0	288	Ceratien, Diatomeen, Tiere
N ₁₂	27	33,86	2,8			
N ₁₃	5	34,20	1,9	25—0	176	Ceratien, Tiere
N ₁₃	51	34,78	2,2	50—24	144	
N ₁₄	5	34,34	1,9	30—0	232	Rhizosolenien, Ceratien, Tiere
N ₁₄	30	34,34	1,9			
O ₁	5	14,70	9,8	20—0	72	Ceratien, Diatomeen, Tiere
O ₁	19,5	21,14	7,4			
O ₂	5	15,07	9,6	20—0	176	Ceratien
O ₂	33	25,97	5,4	33—20	72	Tiere
O ₃	5	13,82	9,8	15—0	192	Ceratien, Tiere, Diatomeen
O ₃	29,5	27,52	5,4	30—15	72	Ceratien
O ₄	5	11,42	9,3	22—0	176	Ceratien, Tiere, Diatomeen
O ₄	21,5	22,66	5,7			
O ₅	5	11,42	9,6	10—0	432	Aphanizomenon, Nodularia
O ₅	21,5	17,94	9,3	20—10	112	Diatomeen, Aphanizomenon
O ₈	5	8,01	12,0	5—0	345	Aphanizomenon Nodularia
O ₈	44 ^{1/2}	16,94	11,8 ¹⁾	44—40	48	Tiere
O ₁₀	5	7,45	8,7	5—0	72	Aphanizomenon Nodularia
O ₁₀	40	7,50	7,1	56—36	72	Tiere
O ₁₀	57	11,09	8,4			
O ₁₁	5	7,23	9,0			
O ₁₁	40	7,41	8,2			
O ₁₁	58	8,59	8,2			
O ₁₁	67	9,67	9,0	66—0	296	Aphanizomenon, Nodularia Tier
O ₁₂	5	7,20	10,6			
O ₁₂	50	7,29	7,4	5—0	448	Aphanizomenon, Diatomeen Tiere
O ₁₂	90	10,07	7,4	75—40	176	Aphanizomenon Tiere
O ₁₂	105	12,94	8,7	105—75	40	Tiere
O ₁₂						

¹⁾ möglicher Weise mit Schlick verunreinigt.

November 1903

Station	Tiefe	Salz ‰	Permanganatverbrauch mg. p. Liter	Mit Plankton- netz durch- fischte Wassersäule	Plankton- volumen ccm	Planktonart
N ₁	5	34,51	3,0	} 38—0	50	Ceratien, Diatomeen, Tiere
N ₁	38	34,51	1,8			
N ₂	5	34,78	1,47	} 42—0	32	Diatomeen Tiere
N ₂	44	34,80	1,05			
N ₃	5	34,90	1,50	5—0	56	Ceratien
N ₃	72	35,0	1,26	75—35	162	Ceratien, Tiere
N ₄	5	35,02	1,47	5—0	300	Ceratien
N ₄	84	34,97	1,5	84—64	56	Tiere
N ₅	5	34,78	1,71	5—0	80	Ceratien
N ₅	61	34,78	1,34	60—5	200	
N ₆	5	31,71	2,21	5—0	300	Diatomeen, Ceratien
N ₆	99,5	35,19	1,16	98—75	24	Tiere
N ₇	5	28,19	3,21	5—0	390	Diatomeen
N ₇	273	35,19	1,05	270—0	710	
N ₈	5	28,75	2,42	5—0	360	Diatomeen
N ₈	317	35,13	0,84	315—150	36	
N ₁₀	5	31,26	2,48			Diatomeen
N ₁₁	5	32,59	1,8			Diatomeen
N ₁₅	5	33,35	2,63	22—0	1240	Biddulphia
O ₁	5	14,52	6,27	} 15—0	200	Ceratien, Tiere
O ₁	19	15,75	5,8			
O ₂	5	15,52	6,0	5—0	64	Ceratien, Tiere
O ₂	35	22,27	3,53	35—25	48	Ceratien, Diatomeen
O ₃	5	12,29	6,9	} 30—0	64	Ceratien Diatomeen
O ₃	34	24,61	6,53 ¹⁾			
O ₄	5	11,96	6,77	15—0	40	Diatomeen, Ceratien
O ₅	5	10,39	7,06	} 25—0	24	Diatomeen
O ₅	24,5	15,23	5,77			
O ₆	5	8,06	7,53	} 42—0	148	Aphanizomenon, Tiere, Diatomeen
O ₆	43	15,73	5,51			
O ₁₀	5	7,41	7,51	5—0	72	Aphanizomenon, Diatomeen
O ₁₀	58	12,0	7,06	60—57	16	
O ₁₁	5	7,41	8,53	} 68—0	96	Diatomeen, Aphanizomenon, Tiere
O ₁₁	65	ca. 11	6,8			
O ₁₂	5	7,27	7,82	60—0	96	Aphanizomenon, Diatomeen
O ₁₂	75	9,60	6,95	83—60	8	Diatomeen
O ₁₃	5	7,21	7,9	51—0	16	Diatomeen, Tiere
O ₁₃	55	7,21	7,5	61—56	10	

Die Fehler der Methode betragen im Laboratorium ungefähr 0,1 ccm. Man ist jedoch genötigt, diese Bestimmungen an Bord zu machen, ich habe dabei gefunden, dass man öfters Differenzen von 0,2 ccm erhält, was in Anbetracht der geringen Mengen zu viel ist. Ich habe deshalb

¹⁾ möglicher Weise mit Schlick verunreinigt.

300 ccm Meerwasser der Oxydation unterworfen, sie mit $1\frac{1}{2}$ ccm Natronlauge versetzt, um dieselbe Alkalinität zu erhalten und 10 cm Permanganat. Hat man Meerwasser, welches verhältnismässig reich an organischer Substanz ist, so nimmt man weniger Wasser in Arbeit und verdünnt mit destilliertem auf 300 ccm. Die Menge Wasser, welche man oxydiert, richtet man so ein, dass bloß die Hälfte des Permanganates zur Oxydation verbraucht wird. Dann ist man sicher, dass auch Oxalsäure, die eventuell in der alkalischen Lösung sich gebildet hat, nach dem Ansäuern durch das Permanganat zersetzt wird, wie folgender Versuch zeigt. Ein Meerwasser verbraucht zum Zurücktittieren des Thiosulfates 2 ccm, im 2. Versuch 2,1 ccm Jodlösung. Diesem Wasser wurden 4 ccm $\frac{1}{1000}$ N Oxalsäure auf 300 ccm zugesetzt. Es wurden jetzt in 2 Versuchen jedes Mal 6 ccm Jodlösung verbraucht, so dass man sehen kan, dass sich Oxalsäure und Permanganat völlig umgesetzt haben.

Ich gebe nun die Resultate, welche ich im August und November 1903 erhalten habe zugleich mit einer Angabe über das Volumen des an den betreffenden Stellen gefangenen Planktons und einer ungefähren Charakteristik desselben. Die Angaben verdanke ich Herrn Dr. Apstein und Herrn Dr. Rauschenplatt, denen ich dafür auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Man muss beim Vergleich berücksichtigen, dass sich aus dem gemessenen Planktonvolumen auch nur relative Schlüsse auf den Nährwert ziehen lassen, denn einmal ist ein Planktonvolumen nicht sicher zu messen, und dann ist die Diskussion über den Fangkoeffizienten der Netze unter den Planktonforschern noch nicht abgeschlossen. Man sieht aus der Tabelle, dass ohne weiteres kein Schluss aus der Oxydationsfähigkeit eines Wassers auf seinen Nährwert gezogen werden kann. Zwar in der Nordsee kann man sagen, dass dort wo ein sehr geringes Planktonvolumen gefangen ist auch der Permanganatverbrauch gering ist, z. B. in der Tiefe der norwegischen Rinne. Dagegen ist in der Ostsee der Permanganatverbrauch keinen grossen Unterschieden unterworfen, obgleich das Plankton in sehr verschiedenen Mengen auftrat. Ein grosser Unterschied besteht im Permanganatverbrauch der Nord- und Ostsee, selbst da, wo ungefähr gleiches Volumen und gleiche Arten darin vertreten waren. Wahrscheinlich enthält das Ostseewasser ganz beträchtliche Mengen gelöste organische Substanzen. Auf der nächsten Reise gedenke ich dieser Frage näher zu treten ¹⁾. Besonders auffällig ist die Zahl, die im November 1903 an Station Nordsee 15 erhalten wurde, sie ist keineswegs abnorm hoch, während das Planktonvolumen überaus gross ist. Vielleicht kann man daraus den Schluss ziehen, dass der Nährwert der dort gefundenen grossen Diatomeen bezogen auf die Raumeinheit sehr gering ist.

¹⁾ Die Vermutung hat sich unterdessen bestätigt.

Dass der Permanganatverbrauch kein deutlicheres Bild vom Nährwert giebt, ist insofern zu bedauern, als man diese Bestimmung jederzeit an Bord ausführen kann, was bei anderen Analysen nicht gut möglich ist. Geht man z. B. von der Annahme aus, dass der Nährwert des Meerwassers proportional dem Gehalt an Plankton-Stickstoff ist, so kann man letzteren in beinahe jedem beliebigen Quantum Meerwasser dadurch bestimmen, dass man darin einen Niederschlag erzeugt, der sämtliche Organismen zur Boden reisst. Ich habe dazu Bariumsulfat benutzt für 5 Liter Meerwasser 30 cm n BaCl₂ lösung und Zusatz von entsprechender Menge Natriumsulfatlösung. In 2—3 Stunden hat sich der Niederschlag so weit abgesetzt, dass man die überstehende opalisierende Flüssigkeit abhebern kann. Ich habe sie durch ein gehärtetes Filter von Schleicher und Schüll filtriert, in dem feinen Filtrerrückstand waren unter dem Mikroskop keine Organismen mehr zu sehen, sie müssen also alle im Bodensatz geblieben sein. Hierin gedachte ich nun das Albuminoid-Ammoniak nach Wanklyn, Chapmann und Smith zu bestimmen. Das war leider an Bord nicht möglich, da bei langsamer Destillation noch nach 2 Stunden das Ammoniak nicht übergetrieben war. Bei starker Destillation stösst in Folge des Niederschlages die Flüssigkeit so stark, dass mehrfach ein Kolben sprang, ein Unfall, dem man sich auf einem Schiff nicht gern aussetzt; aus dem gleichen Grunde kann man an Bord keine Kjeldahlbestimmung ausführen. Man ist daher genötigt den Niederschlag mit nach Hause zu nehmen und dort weiter zu verarbeiten.

LITERATUR-VERZEICHNIS

1. Revue intern. falsif. XIV. p. 149.
2. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel sowie Gebrauchsgegenstände. 1900. S. 676.
3. Annales de chimie analytique. 1901. VI. p. 121—124.
4. Bulletin Sciences Pharmacol. 1903. V. p. 209—213.
5. Résultats des Camp. Scient. par Albert I. Monaco. XXII. p. 15.
6. Wratch. 1901. XXII. p. 40—41 und 82—83.