

des schwarzen Streifchens dem tiefsten Punkt des Meniskus so weit als möglich (zum Beispiel um einen Teilstrich) zu nähern.

Man muss das Spiegelchen nur dann wenden, wenn die Bürette von der Seite beleuchtet ist. Wenn Licht auf den Beobachter von vorn fällt, so wird der untere Rand des Meniskus schon ohnedies gut sichtbar.

Viele Ablesungen desselben Standes einer Flüssigkeit wurden an verschiedenen Büretten und zu verschiedenen Zeiten mit dem Spiegelchen ausgeführt, und gewöhnlich waren die Resultate der Ablesungen auf entsprechenden gleichen Büretten identisch.

Das Spiegelchen kann man auch für Ablesungen des Standes von undurchsichtigen Flüssigkeiten zweckmässig anwenden, wobei das schwarze Streifchen freilich unbrauchbar ist.

Ablesungen mit dem halb geschwärzten Spiegelchen müssen besonders den Anfängern empfohlen werden, nicht nur, weil dann schon zum ersten Mal richtige Messungen möglich sind, sondern weil man sich auch an eine richtige Stellung des Auges bei Bestimmung des Flüssigkeitsstandes gewöhnt.

K a s a n, Universität, den 11. November 1906.

Über die Bestimmung der organischen Stoffe im Meerwasser und in viel Chlorüre enthaltenden Wassern und über eine Modifikation der Kubel-Tiemann'schen Methode.

Von

Dr. A. Di Donna.

Bei der Bestimmung der im Meerwasser enthaltenen organischen Stoffe habe ich feststellen können, dass sich die am meisten bekannten und verbreiteten Methoden von Kubel-Tiemann, Schulze, Tidy-Frankland nicht zu diesem Zweck eignen, weil man selbst bei Benutzung von kleinen Wassermengen auf eine nicht unbedeutende Fehlerquelle stösst. Ich habe bemerkt, dass man eine Menge der Kaliumpermanganatlösung ($0,316 \frac{0}{100}$) benötigte, die mit der Menge der vorhandenen oxydirbaren organischen Stoffe nicht im Verhältnis stand, und dass andererseits die Reaktion solche Veränderungen der Flüssigkeit zur Folge hatte, dass der wohlbegründete Verdacht einer Störung der Reaktion entstehen musste. Der raschen Entfärbung des

übermangansauren Kalis folgte nämlich die Bildung eines rotbraunen, durch weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1:3) löslichen Niederschlags, wodurch dann der Verbrauch an übermangansaurem Kali bedeutend gesteigert wurde.

Da es sich hier nun um Meerwasser handelte, war es logisch, zu vermuten, dass dem vorherrschenden mineralischen Bestandteil, den Chlorüren, der spezielle Verlauf und die Störung der Reaktion zuzuschreiben sei. Und tatsächlich bringt eine Lösung von chemisch reinem Chlornatrium in destilliertem Wasser (durch Destillation mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali erhalten) ganz dieselbe Wirkung hervor wie das Seewasser.

Um den Fehler zu vermeiden, wiederholte ich die Versuche mit kleinen Mengen Wasser, mit 10 cc und dann mit 1 cc; ich musste indes wahrnehmen, dass, wenn auch die genannten Übelstände sich verringerten, es nicht gelang, die Fehlerquelle gänzlich auszuschliessen. Ich führe die sehr beweisenden Resultate von einigen Versuchen mit Meerwasser an, das ich eines Morgens bei stiller See im Handelshafen von Neapel entnahm.

Zu 10 cc Wasser fügt man destilliertes Wasser bis auf 100 cc, dann 5 cc Schwefelsäure (1:3) und 10 cc Lösung von übermangansaurem Kali. Man lässt 10 Minuten lang kochen. Schon nach 5 Minuten trübt sich die Flüssigkeit und geht von rotviolett in rotbraun über. Zu der warmen Flüssigkeit setzt man 10 cc von $\frac{n}{100}$ -Oxalsäurelösung und titriert mit der Lösung von übermangansaurem Kali. Der Titer der Lösung des übermangansauren Kalis ist = 10,5; mit den dem Wasser direkt zugesetzten 10 cc dieser Lösung verbraucht man beim Titrieren 15,1, also: $15,1 - 10,5 = 4,6$ cc.

Nach diesem Resultat würde man einen Verbrauch von 460 cc pro Mille haben und somit einen Sauerstoffverbrauch gleich 35 mg.

Verwendet man aber statt dessen 1 cc Wasser und führt dieselbe Bestimmung durch, so erhält man einen Verbrauch von übermangansaurem Kali von 750 cc pro Mille gleich 53,3 mg Sauerstoff.

Diese Zahlen würden an eine starke Verunreinigung glauben lassen, durchaus nicht in Übereinstimmung mit dem wahren Sachverhalte; denn setzen wir zu 1 cc Wasser grössere Mengen Schwefelsäure, so ergibt sich ein immer grösserer Verbrauch von übermangansaurem Kali und zwar in direktem Verhältnis zur Menge der Säure, wie aus folgender Tabelle erhellt.

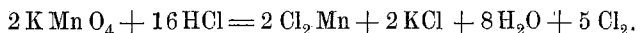
A.

Menge des gebrauchten Wassers in cc	Menge der zugesetzten Schwefelsäure (1:3) in cc	Verbrauch an Lösung von übermangansaurem Kali nach Abzug des Titors in cc
1	5	0,7
id.	id.	0,8
id.	10	1,5
id.	20	3,6
id.	40	7,4
$\frac{1}{5}$	5	0
id.	20	5,5

Daraus ergibt sich klar, dass die Entfärbung des übermangansauren Kalis von der Wirkung der Schwefelsäure auf den Gehalt an Chlorüren in dem Wasser abhängt, der von dem Gehalt an organischen Stoffen scharf zu unterscheiden ist. Um sich von der Reinheit der Schwefelsäure zu überzeugen, wurden Kontrollversuche ausgeführt. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:



und nach Zusatz von übermangansaurem Kali:



Diese Resultate erscheinen sehr klar, wenn kleine Mengen Chlornatriums bei einer genügenden Azidität der Flüssigkeit vorhanden sind, denn sonst bildet sich Manganoxyd, welches die Flüssigkeit trübt. In der Tat, wenn man anfangs den 10 cc Meerwasser eine Menge Schwefelsäure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, zusetzt, so hat man einen ganz normalen Verlauf der Reaktion ohne Bildung irgend einer Trübung.

B.

Menge des Wassers in cc	Menge der zugesetzten Schwefelsäure (1:3) in cc	Verbrauch an übermangansaurem Kali in cc
10	20	+ 10 = Entfärbung (in 5 Min.)
	—	+ 10 = " "
	20	+ 10 = " "
	—	+ 10 = " "
	20	+ 10 = " "

Dies würde zu einem sehr grossen Verbrauch an übermangansaurem Kali führen, wenn man erwägt, dass es genügend ist, wie in der Tabelle A ausgeführt wurde, 20 cc verdünnter Schwefelsäure auf 0,2 cc Meerwasser wirken zu lassen, um zu einem Verbräuche von 5,5 cc Kaliumpermanganatlösung zu gelangen.

Die hygienische Notwendigkeit, manchmal die Verunreinigung des Seewassers zu bestimmen, und die nicht seltene Tatsache, ein an Chloridverbindungen reiches Brunnen- oder Quellwasser untersuchen zu müssen, wobei man, wie aus dem Mitgeteilten ersichtlich, zu falschen Ergebnissen gelangen könnte, bewogen mich, eine Methode zu suchen, welche, so weit als möglich die Fehlerquelle ausschliessend, der Wirklichkeit entsprechendere Resultate ergeben könnte. Ich suchte deshalb das Chlor mittels schwefelsauren Silbers auszuschcheiden, und um dieses rein zu erhalten, bereitete ich es aus einer Lösung von salpetersaurem Silber.

Vor allem ist es nötig, den Chlorgehalt im Wasser zu kennen, welcher mittels einer 4,794 g salpetersaures Silber im Liter enthaltenden Lösung bestimmt werden kann, wovon 1 cc genau 1 mg Chlor entspricht. Sind die Milligramme Chlor bekannt, so werden sie, indem man mit 1,0282¹⁾ multipliziert, in Salzsäure umgerechnet, und nochmals mit 4,2806²⁾ multipliziert, so erhält man die Menge des schwefelsauren Silbers, die nötig ist, um das vorhandene Chlor als Chlorsilber auszuschcheiden.

Beispiel: Nehmen wir an, in 1 cc Meerwasser wären 22 mg Chlor³⁾ gefunden, in 1000 cc werden wir 22 g haben, die, mit 1,0282 multipliziert, 22,6204 g HCl entsprechen, welche, mit 4,2806 multipliziert, 94,8288 g schwefelsaures Silber ergeben, das notwendig ist, um die ganze Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber umzuwandeln; da aber 25 cc Meerwasser zur Bestimmung der organischen Stoffe genügend sind, so muss man rund 2,4 g schwefelsaures Silber nehmen und auf 100 cc mit destilliertem Wasser auffüllen. Im Übrigen führt man die Bestimmung

1) So erhalten: $\text{Cl} : \text{HCl}$
 $35,45 : 36,45 = 1 : x; x = 1,0282.$

2) $2\text{HCl} : \text{Ag}_2\text{SO}_4$
 $72,90 : 311,86 = 1 : x; x = 4,2806.$

3) Im Wasser des Hafens von Neapel und von einigen Stellen des Golfes habe ich einen Chlorgehalt von 22 bis 22,9 g, d. i. 36,3 bis 37,8 g Chlornatrium gefunden.

nach Kubel-Tiemann aus, indem man 5 cc verdünnte Schwefelsäure und 10 cc einer Lösung von übermangansaurem Kali hinzufügt und 10 Minuten lang kochen lässt, und zwar auf einem Asbestteller, um das starke Stossen zu vermeiden, das durch den Niederschlag von Chlorsilber bewirkt wird. Schon nach 5 Minuten langem Kochen hat sich der Niederschlag gut abgeschieden, und die Mischung ist vollkommen klar geworden. Man fügt darauf 10 cc $\frac{n}{100}$ -Oxalsäure-Lösung hinzu und titriert mit der Lösung von übermangansaurem Kali.

Diese Arbeitsweise hat mir in verschiedenen Fällen zufriedenstellende Resultate geliefert, denn das schwefelsaure Silber übt, selbst in Überschuss, keine Wirkung auf das übermangansaure Kali aus. Es scheint andererseits, dass die Ausscheidung des Chlorsilbers das Oxydationsvermögen der organischen Stoffe nicht merklich vermindert. Ich habe es daher für gut gehalten, obiges zu veröffentlichen, um so mehr, als in den gewöhnlichen Handbüchern der Hygiene und der chemischen Analyse des Wassers, ausser den bekannten vom Eisen, von den Nitriten und von der schwefligen Säure herrührenden Übelständen, die Wirkung des Chlors durchaus nicht berücksichtigt wird.

Ich habe somit im Wasser des Hafens von Neapel einen Gehalt an organischen Stoffen im Liter von 8,6 bis 9,09 mg (Sauerstoffverbrauch) feststellen können, indem ich die Proben sowohl am Morgen als gegen Abend nach dem Aufhören der Arbeiten entnahm; während das Wasser im Golf in einer von Verunreinigungen einigermaßen entfernten Lage (400 Meter vom Strande) einen Gehalt an organischen Stoffen von 3,35 mg (Sauerstoffverbrauch) gab.

Hygienisches Institut der K. Universität Neapel,
Direktor Prof. Vinzenz de Giacca.
