

Anzünden stülpt man das Absaugrohr für die Verbrennungsgase über die Lampe und saugt mit der Wasserstrahlluftpumpe oder -gebläse einen kräftigen, durch KOH gewaschenen Luftstrom hindurch. Nach beendetem Versuch wägt man die Lampe mit dem Ölrest zurück und erfährt so die tatsächlich verbrannte Ölmenge. Daß hierbei infolge unvollkommener Verbrennung ein Teil des Schwefels zu SO₂ verbrennt, tut nichts, da die Absorptionsflüssigkeit (5%ige Sodalösung — frei von Sulfat! — in 3 Waschflaschen) zur Oxydation etwa entstandener schwefeliger Säure nachher mit Bromwasser versetzt wird. Bei dieser Bestimmungsmethode hat man den großen Vorteil, anstatt mit 10 g bequem mit 50—100 g eines schwefelarmen flüssigen Brennstoffs arbeiten zu können, wodurch die Resultate auch viel genauer ausfallen müssen.

Modifikation der Sauerstoffbestimmung im Wasser nach W. Winkler¹⁾.

Mitteilung aus dem staatlichen hygien. Institut zu Hamburg. Dir. Prof. Dr. Dunbar.

Von Dr. HERM. NOLL, Ass. am hygien. Inst.
(Eingeg. den 9./10. 1905.)

Die Methode der Sauerstoffbestimmung nach Winkler beruht darauf, daß dem zu untersuchenden Wasser Manganchlorür und jodkaliumhaltige Natronlauge zugesetzt wird, wodurch Manganoxydul gebildet wird, welches sich durch den im Wasser vorhandenen Sauerstoff zu Manganoxyd oxydiert. Durch späteren Zusatz von Salzsäure wird das Manganoxyd in Manganchlorid umgesetzt, welches aus dem vorhandenen Jodkalium unter Zurückbildung von Manganchlorür Jod in Freiheit setzt, dessen Gehalt dann mit Thiosulfat ermittelt wird.

Um den störenden Einfluß der organischen Substanz im Wasser zu beseitigen, verfährt Winkler folgendermaßen: 100 ccm destilliertes Wasser und 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit gleichen Mengen Manganchloridlösung versetzt und dann zwei bis drei Minuten stehen gelassen, dann wird Jodkalium hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Falls der Jodgehalt in dem zu untersuchenden Wasser geringer ausfällt, als im destillierten Wasser, wird die

Differenz in Sauerstoff umgerechnet und dem im Wasser ermittelten Sauerstoffbefunde addiert. Nach von mir angestellten Versuchen ergibt diese Korrektur unrichtige Werte, da bei derselben auf das zu untersuchende Wasser freies Chlor neben Salzsäure einwirkt, wogegen bei der Sauerstoffbestimmung durch den Zusatz von Salzsäure das gebildete Manganchlorid aus dem vorhandenen Jodkalium Jod freimacht, und dieses neben gleichzeitig gebildeter Jodwasserstoffsäure auf die organische Substanz zur Wirkung gelangt. Es ist also dieser Vorgang ein ganz anderer wie bei der Korrektur.

Um nun die Korrektur der ursprünglichen Sauerstoffbestimmung mehr anzupassen, stellte ich folgende Versuche an:

Ich verwandte eine Manganchloridlösung, die in folgender Weise hergestellt wurde: 2 ccm 50%ige Manganchlorürlösung, 2 ccm 40%ige Natronlauge und 20 ccm destilliertes Wasser wurden in einem geräumigen Kolben bis zum Braunwerden geschüttelt, dann 50 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt und mit destilliertem Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. Die zum Titrieren des Jods verwendete Thiosulfatlösung war so eingestellt, daß 1 ccm derselben 0,1 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck entsprach.

Zunächst setzte ich nun zu 100 ccm destilliertem Wasser und zu 100, 200 und 300 ccm Elbwasser je 25 ccm der oben beschriebenen Manganchloridlösung, ließ dieselbe ca. 5 Minuten einwirken, fügte dann 10 ccm einer 5%igen Jodkaliumlösung hinzu und titrierte das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zurück. Gleichzeitig führte ich denselben Versuch aus, nur mit dem Unterschiede, daß ich zuerst dem Wasser die Jodkaliumlösung und dann Manganchloridlösung hinzufügte. Wie auf Tafel I zu ersehen ist, hatte bei dem ersten Versuche proportional der angewandten Wassermenge ein Chlorverbrauch stattgefunden, wogegen bei dem zweiten Versuche ein Verlust an Jod nicht eingetreten war.

Bei der Korrektur, statt der Jodkaliumlösung Jodkaliumnatronlauge zu verwenden und dann Manganchloridlösung zuzusetzen, erwies sich als unbrauchbar, da die Manganchloridlösung stets noch unzersetztes Manganchlorür enthielt, und beim Zusetzen der Lösung sich kleine Mengen Manganoxydul bilden müssen, die sich sofort oxydieren und dann in Manganchlorid übergeführt werden.

Tafel I.

	Verbrauch an Thiosulfatlösung nach Zusatz von Manganchloridlösung und dann Jodkalium		Verbrauch an Thiosulfatlösung nach Zusatz von Jodkalium und dann Manganchloridlösung	
	Verbrauch an Thiosulfatlösung	Differenz zwischen destilliertem Wasser und Elbwasser	Verbrauch an Thiosulfatlösung	Differenz zwischen destilliertem Wasser und Elbwasser
100 ccm destilliertes Wasser	1,9	—	1,9	—
100 ccm Elbwasser	1,6	—0,3	2,0	+0,1
200 ccm Elbwasser	1,3	—0,6	1,9	+0
300 ccm Elbwasser	1,0	—0,9	1,9	+0

¹⁾ Berl. Berichte 1888, 2843.

Die Jodbefunde waren viel höher als beim alleinigen Zusatze von Jodkalium.

Einen zweiten Versuch führte ich in der Weise aus, daß ich den Sauerstoffgehalt in 4 Elbwasser- und in 4 Abwasserproben bestimmte und dabei die Korrektur nach Winkler und in der von mir abgeänderten Form zur Anwendung brachte. Ebenfalls wurde der Sauerstoffgehalt des Wassers auf gasometrischem Wege nach Preuß und Tiemann festgelegt. Die Resultate, die auf Tafel II wiedergegeben sind, zeigen, daß beim Elbwasser die Sauerstoffbefunde bei Anwendung der Winklerschen Korrektur um 0,2—0,4 cem Sauerstoff pro Liter höher ausfielen, als bei Anwendung der abgeänderten Korrektur. Die mit Hilfe der letzteren erhaltenen Werte deckten sich annähernd mit den gasometrischen Befunden. Bei den Abwässern I, II und III stimmten die gasometrischen Befunde mit den Befunden, bei denen die abgeänderte Korrektur angewandt wurde, ziemlich überein, wogegen die Befunde nach Winkler infolge des großen Chlorverbrauchs für die organische Substanz wesentlich höher ausfielen. Bei Abwasser III hatte sich bei Anwendung der abgeänderten Korrektur der Jodgehalt sogar erhöht, wodurch der Sauerstoffgehalt sehr niedrig ausfiel und beträchtlich von dem gasometrischen Befunde abwich. Leider stand mir kein Wasser mehr zur Verfügung, so daß ich den Versuch nicht mehr wiederholen konnte. Vielleicht werden Eisen- und Manganverbindungen oder auch die reduzierenden Eigenschaften des Jodwasserstoffs bei den Bestimmungen öfters von Einfluß sein.

Ich bringe die Resultate meiner Untersuchungen als vorläufige Mitteilung zur Veröffentlichung, weil sie doch den Beweis geben, daß die einige Minuten lange Einwirkung des Jods auf die organische Substanz von untergeordneter Bedeutung ist. Hat man es nicht mit sehrverschmutzten Wässern zu tun, so kann man meines Erachtens die Korrektur ganz vernachlässigen. Bei Abwässern wird es immerhin nötig sein, festzustellen, ob jodbindende oder jodausscheidende Substanzen zugegen sind. Ist das nicht der Fall, so wird die Winklersche Methode auch bei diesen ohne Berücksichtigung der Korrektur zur Anwendung gebracht werden können. —

Über Arbeitsämter.

Von FRITZ KRULL, Ingenieur-Chemiker, Paris.

Nachdem im Reichstage von mehreren Seiten Anträge auf Errichtung eines Reichsarbeitsamtes gestellt worden sind, verlohnt es sich wohl, die bereits vorhandenen Arbeitsämter und verwandten Einrichtungen in anderen Staaten einer kurzen Betrachtung zu unterziehen.

Die Vereinigten Staaten waren die ersten, die eine derartige Einrichtung schufen, indem schon im Jahre 1869 der Staat Massachusetts ein Arbeitsamt ins Leben rief. Weitere Einzelstaaten Nordamerikas sind gefolgt, und im Jahre 1884 wurde auf Betreiben der Arbeiterverbände das wichtigste

Tafel II.

Elbwasser I Elbwasser II Elbwasser III Elbwasser IV Abwasser I Abwasser II Abwasser III Abwasser IV	Sauerstoffbefunde nach Winkler in Kubikzentimetern pro 1 Liter Wasser	Korrektur nach Winkler: Verbrauch an Thiosulfatlösung für 100 cem destilliertes Wasser und 100 cem zu untersuchendes Wasser nach Zusatz von Manganchloridlösung und dann Jodkalium	Zu unters. Wasser	Differenz	Destilliert. Wasser	Zu unters. Wasser	Differenz	Winkler	Noll	Gasometr. Bestimmung des Sauerstoffs nach Preuß und Tiemann: Kubikzentimet. Sauerstoff pro 1 Liter Wasser
Elbwasser I	7,66		1,4	—0,4	1,4	1,4	±0	8,06	7,66	7,5
Elbwasser II	7,5		1,7	—0,3	1,7	1,7	±0	7,8	7,5	7,48
Elbwasser III	7,72		1,9	—0,3	1,9	1,9	±0	8,02	7,72	7,55
Elbwasser IV	8,01		2,4	—0,2	2,4	2,4	±0	8,21	8,01	7,99
Abwasser I	0,39		1,7	—1,5	1,7	1,55	—0,15	1,89	0,54	0,48
Abwasser II	0,58		1,8	—1,6	1,8	2,2	+0,4	2,18	0,18	0,7
Abwasser III	0,28		2,8	—2,6	2,8	2,7	—0,1	2,88	0,38	0,37
Abwasser IV	0,3		2,8	—2,6	2,8	2,8	±0	2,9	0,3	0,48