

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 105—112

Aufsatzteil

17. April 1917

Beitrag zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs bei Gegenwart von Nitriten und organischer Substanz.

(Mitteilungen aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg,
Direktor: Professor Dr. Dunbar)

Von Professor Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 25/1. 1/17.)

Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs geschieht am zweckmäßigsten nach der Winklerschen Methode, die sich schon seit langer Zeit einer allgemeinen Beliebtheit erfreut. Enthält das Wasser Nitrite oder reichliche Mengen an organischer Substanz, so kann die Methode nicht so ohne weiteres ausgeführt werden. Über die bei solchen Wässern erforderlichen Maßnahmen liegt schon eine umfangreiche Literatur vor, namentlich sind in letzterer Zeit, auch vom Autor selbst, mehrere Veröffentlichungen erschienen, die sich mit dieser Frage befassen.

Um den störenden Einfluß der organischen Substanzen zu beseitigen, war anfänglich von Winkler eine Korrektur vorgeschlagen, die darin besteht, daß 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und 100 ccm destillierten Wassers mit einer gleich großen Menge Manganchloridlösung versetzt werden. Nach etwa 3 Minuten wird Jodkalium zugefügt, und das ausgeschiedene Jod mit eingestellter Natriumthiosulfatlösung gemessen. Die Differenz der beiden Titrationen wird in Sauerstoff umgerechnet, und dieser bei der Sauerstoffbestimmung addiert.

Ich habe seinerzeit in einer Veröffentlichung¹⁾ darauf hingewiesen, daß diese Korrektur keine zutreffenden Werte geben kann, da bei der Winklerschen Methode kein Manganchlorid auf die organische Substanz einwirkt, sondern Jod, und daß Jod, wenn die Wässer nicht besonders stark verschmutzt sind und vor allen Dingen keine leicht oxydablen Substanzen enthalten, bei einer Einwirkungsduer von einigen Minuten fast gar nicht oder nur in so geringen Mengen absorbiert wird, daß man die Korrektur ganz vernachlässigen kann. Winkler hat später seine zuerst vorgeschlagene Korrektur auch dahin abgeändert, daß er an Stelle von Manganchloridlösung Jodlösung auf das zu untersuchende Wasser und auf destilliertes Wasser einwirken läßt und die dabei erhaltene Differenz im Thiosulfatverbrauch in Sauerstoff umrechnet und diese dem Sauerstoffbefunde addiert. Diese Änderung ist in die chemische Technologie von Lunge aufgenommen worden, die von Winkler mitbearbeitet worden ist. An derselben Stelle wird auch darauf hingewiesen, daß man den störenden Einfluß der salpetrigen Säure dadurch beseitigen könne, wenn man zur Sauerstoffbestimmung Natronlauge ohne Kaliumjodid verwendet. Nach dem Zusetzen der Natronlauge wird die Salzsäure in der doppelten Menge wie sonst und nach etwa 3 Minuten langer Einwirkung der Mischung ein Kräckelchen Kaliumjodid hinzugefügt. Sodann wird die oben erwähnte Korrektion mit Manganchloridlösung vorgenommen. In diesem Falle ist die Korrektur natürlich zutreffend, da nicht Jod, sondern Manganchlorid auf die salpetrige Säure und die etwa vorhandenen organischen Substanzen einwirkt. Dieses Verfahren kann zu zweifelhaften Befunden führen, wenn das Wasser wenig Sauerstoff und reichliche Mengen an Nitriten und leicht oxydierbaren Substanzen enthält. Es kann in einem solchen Falle der direkte Sauerstoffbefund negativ ausfallen. Würde man dann die Korrektur zur Anwendung bringen, so würde mehr Sauerstoff gefunden werden, als im Wasser vorhanden ist.

Von den sonst in Vorschlag gebrachten Methoden habe ich einige einer Nachprüfung unterzogen, worüber ich die Ergebnisse nachstehend folgen lasse.

I. Methode von K. B. Lehmann und Fitzau²⁾.

Die von den Autoren darüber gegebene Vorschrift lautet folgendermaßen: „Enthält das Wasser Nitrite, so versetzt man es

vor der Sauerstoffbestimmung mit 1 ccm einer 10%igen Harnstofflösung und 1 ccm einer 25%igen Schwefelsäure und läßt verstopft 3 Stunden stehen, die Nitrite sind dann zu Stickstoff verwandelt, und man kann arbeiten wie gewöhnlich.“

Bei Benutzung dieser Methode war es mir verschiedentlich aufgefallen, daß bei der Titration derartig behandelter Wässer eine starke Nachbläuerung auftrat, nach der vermutet werden mußte, daß eine vollständige Umsetzung der Nitrite durch Harnstoff nicht erreicht worden war. Zwecks Feststellung der Brauchbarkeit der Methode wurden eine Reihe von Sauerstoffbestimmungen von mir vorgenommen. Bei jeder Serie wurde eine Probe des nitritfreien Wassers untersucht, wohingegen einer Reihe von Proben desselben Wassers wechselnde Mengen an Nitrit zugesetzt wurden. Die Einwirkungsduer des Harnstoffs, von dem 10 und 50%ige Lösungen zur Anwendung kamen, wurde dabei verschieden bemessen, aber nicht über 4 Stunden ausgedehnt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind auf Tabelle I zusammengestellt. Aus diesen ist zu erschen, daß bei Verwendung einer 10%igen Lösung, wie sie vorgeschrieben wird, selbst bei kleineren Nitritmengen schon erhebliche Fehler entstehen können, und daß die Methode bei größeren Nitritmengen vollständig versagt. Gelangt dagegen eine 50%ige Harnstofflösung zur Verwendung, und wird die Einwirkungsduer bis auf 4 Stunden ausgedehnt, so können selbst bei erheblichen Nitritmengen völlig befriedigende Werte erhalten werden.

Tabelle I.

Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in nitrithaltigen Wässern nach K. B. Lehmann und Fitzau.

Lfd. Nr.	Nitritgehalt des Wassers, mg i. L.	Prozent- gehalt der angewandten Harnstoff- lösung	Einwir- kungs- dauer des Harn- stoffs in Stunden	Sauerstoff- befunde ccm i. L.	Sauerstoff- funde des nitrit- haltigen Wassers im Vergleich zu dem nitritfreien Wasser, + —
1	0	0	—	7,41	—
2	0,47	10	4	7,42	+ 0,01
3	0,93	10	4	7,51	+ 0,10
4	1,39	10	4	7,71	+ 0,30
5	1,84	10	4	7,88	+ 0,47
6	2,26	10	4	8,14	+ 0,73
7	0	0	—	7,11	—
8	4,7	10	4	8,83	+ 1,72
9	9,3	10	4	9,86	+ 2,75
10	13,9	10	4	10,28	+ 3,17
11	18,4	10	4	10,83	+ 3,72
12	22,6	10	4	11,59	+ 4,48
13	0	0	—	7,59	—
14	4,7	10	1/2	10,56	+ 2,97
15	4,7	10	1	9,81	+ 2,22
16	4,7	10	1 1/2	10,14	+ 2,55
17	4,6	10	2	10,14	+ 2,55
18	4,5	10	2 1/2	9,86	+ 2,27
19	4,5	10	3	9,77	+ 2,18
20	4,4	10	4	9,51	+ 1,92
21	0	0	—	7,51	—
22	0,47	50	1	7,18	+ 0,03
23	0,93	50	1	7,28	+ 0,13
24	1,39	50	1	7,34	+ 0,19
25	1,84	50	1	7,51	+ 0,36
26	2,26	50	1	7,64	+ 0,49
27	4,52	50	1	8,32	+ 1,17
28	0	0	—	7,50	—
29	0,47	50	2	7,51	+ 0,01
30	0,93	50	2	7,56	+ 0,06
31	1,39	50	2	7,57	+ 0,07
32	1,84	50	2	7,65	+ 0,15
33	2,26	50	2	7,64	+ 0,14
34	4,52	50	2	7,68	+ 0,18
35	0	0	—	7,50	—
36	0,47	50	3	7,47	+ 0,03
37	0,93	50	3	7,51	+ 0,01
38	1,39	50	3	7,52	+ 0,02

¹⁾ Angew. Chem. 18, 1767 [1905].

²⁾ Die Methode der praktischen Hygiene. Von Dr. K. B. Lehmann, Wiesbaden, Verlag von J. F. Bergmann, Jahrg. — S. 228.

Tabelle I (Fortsetzung).

Lfd. Nr.	Nitritgehalt des Wassers, mg i. L.	Prozent- gehalt der angewandten Harnstoff- lösung	Einwir- kungs- dauer des Harn- stoffs in Stunden	Sauerstoff- befunde cem i. L.	Sauerstoffbe- funde des nitri- haltigen Wassers im Vergleich zu dem nitritfreien Wasser, + —
39	1,84	50	3	7,40	+ 0,10
40	2,26	50	3	7,60	+ 0,10
41	4,52	50	3	7,54	+ 0,06
42	0	0	—	7,54	—
43	4,7	50	1	9,32	+ 1,78
44	9,3	50	1	10,32	+ 2,78
45	13,9	50	1	10,68	+ 3,14
46	18,4	50	1	12,20	+ 4,66
47	22,6	50	1	12,88	+ 5,34
48	45,2	50	1	17,17	+ 9,63
49	0	0	—	7,88	—
50	4,7	50	2	8,59	+ 0,71
51	9,3	50	2	9,34	+ 1,46
52	13,9	50	2	10,28	+ 2,40
53	18,4	50	2	10,70	+ 2,82
54	22,6	50	2	11,36	+ 3,48
55	45,2	50	2	12,82	+ 4,94
56	0	0	—	7,73	—
57	4,7	50	3	7,64	- 0,07
58	9,3	50	3	7,90	+ 0,17
59	13,9	50	3	7,92	+ 0,17
60	18,4	50	3	8,39	+ 0,66
61	22,6	50	3	8,22	+ 0,49
62	45,2	50	3	10,60	+ 2,87
63	0	0	—	7,75	—
64	4,7	50	4	7,79	+ 0,04
65	9,3	50	4	7,75	+ 0
66	13,9	50	4	7,80	+ 0,05
67	18,4	50	4	7,83	+ 0,08
68	22,6	50	4	7,95	+ 0,20
69	45,2	50	4	7,95	+ 0,20

II. Methode von R. W. Clarke³⁾.

Der Verfasser führt über seine Methode ungefähr folgendes aus:

Das Verfahren von Winkler versagt bei Gegenwart von Nitriten, sobald die Titration des Jods mit Thiosulfat in saurer Lösung vorgenommen wird. Wird aber die freie Säure durch $MgCO_3$ zuvor neutralisiert, so soll die Titration anstandslos vor sich gehen. Es wird hierbei angenommen, daß sich während des Stehens der mit Wasser gefüllten Flaschen, dessen Sauerstoffabsorption bestimmt werden soll, der Gehalt an Nitriten nicht wahrnehmbar verändert, eine Annahme, die Clarke bei allen seinen Versuchen bestätigen konnte. Hieraus folgt die Möglichkeit, das Verfahren zur Bestimmung der Nitrite zu verwenden. Es wird eine Flasche von wenigstens 500 ccm Inhalt und mit gut passendem Stopfen versehen, bis auf etwa 20 ccm mit dem zu prüfenden Wasser gefüllt und 4 ccm 33%ige $MnCl_2$ -Lösung und 12 ccm einer Lösung von $NaOH$ und Jodkalium sowie etwa 1 g Jodkalium hinzugefügt und geschüttelt. Ein kleiner Luftraum ist erforderlich, um das Springen der Flaschen bei Temperaturwechsel zu verhüten. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird die klare, sauerstofffreie, nitrithaltige Lösung in eine etwa 300 ccm fassende Stöpselflasche mittels Heber übergeführt, mit 3 ccm Salzsäure angesäuert, diese mit $MgCO_3$ neutralisiert und das Jod titriert.

Die von Clarke angegebene Methode mußte wegen ihrer Einfachheit als sehr verlockend erscheinen. Erwies sie sich zur Bestimmung der salpetrigen Säure als brauchbar, so mußte sich das Verfahren ebensogut zur Bestimmung des Sauerstoffs in nitrithaltigen Wässern verwenden lassen. Infolgedessen wurde die Methode von mir einer Nachprüfung unterzogen.

Je 500 ccm destillierten Wassers und Leitungswassers wurden mit 2 mg N_2O_3 als Natriumnitrit versetzt und mit dem Zusetzen der Lösungen nach der Clarke'schen Vorschrift weiter verfahren. Von den abgeheberten Flüssigkeiten wurden 100 ccm nach Zusatz von Salzsäure mit wechselnden Mengen Magnesiumcarbonat neutralisiert und dann das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung gemessen. Nebenher wurde ein Kontrollversuch ausgeführt mit den gleichen Wasserproben, ohne daß Natriumnitrit hinzugesetzt wurde. Die Ergebnisse befinden sich auf Tabelle II. Diese zeigen, daß die Nitritmengen viel zu hoch gefunden wurden, auch dann noch, wenn durch einen größeren Zusatz an Magnesiumcarbonat

ein Teil des ausgeschiedenen Jods wieder abgebunden war. Bei den Proben, denen kein Nitrit zugesetzt war, fand auch eine geringe Jodausscheidung statt, die irrtümlich salpetrige Säure vortäuschte. Diese Befunde sind darauf zurückzuführen, daß beim Zusatz von Manganchlorür und Jodkaliumnatronlauge die Aussedimentation des Manganoxyds nicht vollständig erfolgt. Das nach dem Zusatz von Säure ausgeschiedene Jod ist auf diese Suspensionen zurückzuführen.

Tabelle II.
Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser nach R. W. Clarke.

Lfd. Nr.	Art des Wassers	Nitritgehalt in 1/100-n. Wasser, mg	Aug. W. Was- sermenge ccm	Verbrauch für die Titration, ccm	Verbrauch an 1/100-n. Thiosulfat, ccm	Verbrauch an 1/100-n. Thiosulfat für 1 l, ccm	Zugesetzte Menge an Magnesium- carbonat, g	Gefundene Menge an N_2O_3 in 500 ccm, mg
1	Dest. Wasser	2,0	100,0	6,6	33,0	1,0	6,27	
2	Dest. Wasser	2,0	100,0	3,9	19,5	2,0	3,70	
3	Leit. Wasser	2,0	100,0	6,3	31,5	1,0	5,98	
4	Leit. Wasser	2,0	100,0	3,9	19,5	2,0	3,70	
5	Dest. Wasser	2,0	100,0	8,7	43,5	1,0	8,26	
6	Dest. Wasser	2,0	100,0	6,8	34,0	2,0	6,46	
7	Leit. Wasser	2,0	100,0	7,5	37,5	1,0	7,12	
8	Leit. Wasser	2,0	100,0	5,8	29,0	2,0	5,51	
9	Dest. Wasser	0	100,0	0,3	1,50	1,0	0,28	
10	Dest. Wasser	0	100,0	0,25	1,25	2,0	0,24	
11	Leit. Wasser	0	100,0	0,25	1,25	1,0	0,24	
12	Leit. Wasser	0	100,0	0,3	1,50	2,0	0,28	

Um die abbindende Wirkung des Magnesiumcarbonats auf das ausgeschiedene Jod zu kennzeichnen, wurde eine Reihe von Versuchen von mir ausgeführt, worüber die Ergebnisse auf den Tabellen III und IV verzeichnet sind. Auf Tabelle III befinden sich die Befunde über die Einwirkung von Magnesiumcarbonat auf Jodlösung, aus denen zu ersehen ist, daß ein erheblicher Teil des Jods abgebunden

Tabelle III.
Titration von nitritfreien und nitrithaltigen Jodlösungen bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat.

Lfd. Nr.	Menge der 1/100-n. Jodlösung ccm	Menge des Magnesium- carbonats g	Marke des Magnesiumkarbonats	Verbrauchte Menge an 1/100-n. Thiosulfat ccm	Einwirkungs- dauer des Magnesium- carbonats
1	20,0	0	Basisches Carbonat Ph. Germ. III	20,2	0
2	20,0	1,0	"	14,6	0
3	20,0	2,0	"	14,1	0
4	20,0	0	"	20,2	20 Minut.
5	20,0	1,0	"	13,7	20 "
6	20,0	2,0	"	13,3	20 "
7	20,0	0	Kryst. Carbonat Kahlbaum	21,0	0
8	20,0	1,0	"	12,0	0
9	20,0	2,0	"	10,6	0
10	20,0	0	"	21,0	20 Minut.
11	20,0	1,0	"	11,6	20 "
12	20,0	2,0	"	10,6	20 "
13 ⁴⁾	20,0	0	Basisches Carbonat Ph. Germ. III	20,15	0
14 ⁴⁾	20,0	1,0	"	13,7	0
15 ⁴⁾	20,0	2,0	"	12,25	0
16 ⁴⁾	20,0	0	Kryst. Carbonat Kahlbaum	21,0	0
17 ⁴⁾	20,0	1,0	"	10,8	0
18 ⁴⁾	20,0	2,0	"	9,9	0

wird. Daß durch die größeren Mengen an Carbonat die Abbindung des Jods nur unwesentlich steigt, dürfte auf die Lösungsverhältnisse des Magnesiumcarbonats zurückzuführen sein. Die unter 22 bis 27 bezeichneten Proben erhielten einen Nitritzusatz, wodurch aber keine Veränderung in den Befunden herbeigeführt wurde. Die Nitrite können erst dann störend in die Erscheinung treten, sobald ein Zusatz von Säure stattgefunden hat. Mit krystallisiertem Magnesiumcarbonat wurden annähernd die gleichen Befunde erzielt, wie mit basischem Magnesiumcarbonat, wie es die Pharmakopoea

³⁾ The Analyst 36, 393—96 [1911].⁴⁾ Jeder Probe wurde 1 mg N_2O_3 als Natriumnitrit zugesetzt.

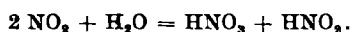
Germanica vorschreibt. Auf Tabelle IV sind die Ergebnisse zusammengestellt, die bei der Titration von mit Magnesiumcarbonat neutralisierten salzsäurehaltigen Lösungen erhalten wurden. Bei diesen Bestimmungen tritt die jodbindende Wirkung des Magnesiumcarbonats nicht ein, da das Magnesiumcarbonat in Bicarbonat überführt wird. Nur bei der Verwendung von basischem Magnesiumcarbonat traten nach 20 Minuten langem Stehen kleine Verluste ein. Die gleichen Bestimmungen unter Hinzufügung von Nitriten ergaben ganz falsche Werte. Diese müssen um so größer ausfallen,

Tabelle IV.

Titration von nitritfreien und nitriethaltigen Jodlösungen, die mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und hineinher mit Magnesiumcarbonat neutralisiert wurden.

Lfd. Nr.	Menge der $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung ccm	Menge des Magnesiumcarbonats g	Marke des Magnesiumcarbonats	Verbrauchte Menge an $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat ccm	Einwirkungs-dauer des Magnesium-carbonats
1	20,0	0	Basisches Carbonat Ph. Germ. III	20,2	0
2	20,0	1,0	"	20,2	0
3	20,0	2,0	"	20,0	0
4	20,0	0	"	20,2	20 Minut.
5	20,0	1,0	"	19,8	20 "
6	20,0	2,0	"	18,9	20 "
7	20,0	0	Kryst. Carbonat Kahlbaum	21,0	0
8	20,0	1,0	"	21,0	0
9	20,0	2,0	"	21,0	0
10	20,0	0	"	21,0	20 Minut.
11	20,0	1,0	"	21,0	20 "
12	20,0	2,0	"	21,0	20 "
13 ⁵⁾	20,0	0	Basisches Carbonat Ph. Germ. III	über 50,0	0
14 ⁵⁾	20,0	1,0	"	38,6	0
15 ⁵⁾	20,0	2,0	"	36,5	0
16 ⁵⁾	20,0	0	"	über 50,0	20 Minut.
17 ⁵⁾	20,0	1,0	"	37,5	20 "
18 ⁵⁾	20,0	2,0	"	36,8	20 "
19 ⁵⁾	20,0	0	Kryst. Carbonat Kahlbaum	über 50,0	0
20 ⁵⁾	20,0	1,0	"	über 50,0	0
21 ⁵⁾	20,0	2,0	"	48,0	0
22 ⁵⁾	20,0	0	"	über 50,0	20 Minut.
32 ⁵⁾	20,0	1,0	"	über 50,0	20 "
24 ⁵⁾	20,0	2,0	"	50,0	20 "

je langsamer und vorsichtiger die Neutralisation erfolgt. Neutralisiert man aber schnell, und kommt es dabei zu einem Überschuß von Magnesiumcarbonat, so ist wieder ein Verlust an Jod zu erwarten. Die Annahme von Clarke, daß dem sauerstofffreien Wasser die Luft bei der Handhabung der Methode ganz ferngehalten werden kann, ist irrig. Das neben der dem Nitritgehalt entsprechenden Jodausscheidung gebildete Stickstoffoxyd (NO) bildet mit Sauerstoff Stickstoffdioxyd (NO_2), welches dann weiter nach der folgenden Formel umgesetzt wird:



Diese Umsetzungen vollziehen sich vor dem Zusatz von Magnesiumcarbonat, durch welches weitere Umsetzungen nach dieser Richtung hin verhindert werden können, aber dann eine andere Fehlerquelle durch Abbinden des Jods in die Erscheinung treten kann. Infolge dieser Verhältnisse muß die Clarke'sche Methode, sowohl für die Bestimmung von Nitriten, als auch für die Bestimmung von Sauerstoff bei Gegenwart von Nitriten als nicht brauchbar bezeichnet werden.

III. Methode von L. W. Winkler⁶⁾.

Winkler hat für Wässer, die Nitrite und organische Substanzen enthalten, kürzlich eine Modifikation seines bekannten Verfahrens in Vorschlag gebracht, die darauf beruht, daß nach dem Zusetzen der Reagenzien das überschüssige Manganoxydul durch Einleiten von Kohlendioxyd in Carbonat überführt wird, welches der Oxydation weniger zugänglich ist, so daß der Niederschlag abfiltriert werden kann. Da das Verfahren ziemlich umständlich ist, so versuchte ich, es dadurch zu vereinfachen, daß ich, anstatt Kohlensäure einzuleiten,

⁶⁾ Jeder Probe wurde 1 mg N_2O_3 als Natriumnitrit zugesetzt.

⁶⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 53, 665 [1914].

die Umsetzung des Manganocarbonats durch Natriumbicarbonat bewirkte. Als ich auf diese Weise zu befriedigenden Ergebnissen gekommen war, wurde diese Vorschrift bald darauf von Bruhn⁷⁾ zur Veröffentlichung gebracht. Trotzdem möchte ich aber doch meine Ergebnisse, da sie eine Bestätigung der Bruhnschen Befunde darstellen, zur Veröffentlichung bringen, zumal ich meine Versuche teilweise anders angeordnet hatte. Die Wasserpuren wurden von mir in der üblichen Weise angesetzt und nach dem Absitzen des Niederschlages in jede Flasche 3 g eines Gemisches aus gleichen Teilen Natriumbicarbonat und Kochsalz gegeben. Es ist darauf zu achten, daß man Flaschen mit möglichst engem Hals wählt, damit sie sich genügend mit Wasser füllen, und keine Luftblasen beim Einsetzen des Glasstopfels eingeklemmt werden. Gegebenenfalls kann man sich dabei dadurch helfen, daß man in die Halsöffnung eine kleine Menge ausgekochtes destilliertes Wasser gibt. Der Zusatz von Kochsalz fand aus dem Grunde statt, um den kolloidalen Niederschlag etwas mehr zusammenzuballen. Empfehlenswert ist es, die Proben in den ersten Stunden nach dem Ansetzen noch einige Male gut durchzuschütteln, da dadurch eine schnellere Umsetzung des Manganoxyduls in Carbonat erreicht wird. Nachdem die Proben sich genügend geklärt haben, werden sie durch ein quantitatives Filter filtriert, wobei sich in der Regel noch im Filtrat eine weißliche Opaleszenz bemerkbar macht. Hierauf braucht man keine Rücksicht zu nehmen, da die braunen Manganoxydverbindungen, was auch von Bruhn⁸⁾ beobachtet worden ist, vollkommen zurückgehalten werden. Der in der Flasche verbleibende Niederschlag wird mit kohlensäurehaltiger Bicarbonatlösung (2% Bicarbonatlösung mit einem Zusatz von 1 ccm 25%iger Salzsäure auf 100 ccm) auf das Filter gespült und das Filter dann noch einige Male mit dem Waschwasser gefüllt. Nach dem Ablauen der Flüssigkeit wird das Filter mit dem Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben überführt. Dann werden 100 ccm Wasser, dem einige Krystalle Jodkalium und 3 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt werden, in die Ansatzflasche gegeben, um die dieser etwa noch anhaftenden Spuren des Niederschlages zu lösen, und diese Flüssigkeit dann über das Filter gegossen. Nach rd. 3 Minuten hat sich der Niederschlag in der Regel gelöst. Durch öfteres Umschütteln oder bei größeren Niederschlägen durch Vermehrung des Jodkaliumzusatzes kann die Lösung beschleunigt werden. Das ausgeschiedene Jod wird dann in der üblichen Weise mit Thiosulfat titriert. Die auf diese Weise erhaltenen Befunde, die auf Tabelle V befinden, zeigen, daß in der oben beschriebenen Weise völlig befriedigende Werte erhalten werden können.

Tabelle V.

Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs bei Gegenwart von Nitriten nach L. W. Winkler.

Lfd. Nr.	Dem Wasser zugesetzte Nitritmenge mg N_2O_3 i. L.	Sauerstoffgehalt, ccm i. L.
1	0	6,97
2	2,3	7,19
3	4,7	7,02
4	7,0	7,16
5	9,0	7,00
6	11,3	6,97
7	14,0	7,00
8	0	7,75
9	4,7	7,70
10	7,0	7,71
11	9,2	7,70
12	11,4	7,77
13	14,0	7,63
14	14,1	7,65

IV. Methode von J. Rideal und C. G. Stewart⁸⁾.

J. Rideal und C. G. Stewart haben die Sauerstoffbestimmung nach Winkler in der Weise modifiziert, daß sie bei Gegenwart von Nitriten diese durch Permanganat zerstören. Betreffs der näheren Angaben ihres Verfahrens muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Die von Rideal und Stewart empfohlene Methode ist für meine Versuche zur Bestimmung des Sauerstoffs in nitriethaltigen Wässern zugrunde gelegt worden. Ich verfolgte dabei den Zweck,

⁷⁾ Chem.-Ztg. 39, 485 [1915].

⁸⁾ The Analyst 26, 144—148 [1901].

die Winklersche Methode möglichst wenig abzuändern und die Menge an Permanganat zwecks Beseitigung des störenden Einflusses der Nitrite und der organischen Substanzen möglichst einwandfrei festzulegen. Das von mir benutzte Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt. Zunächst wird der zehnte Teil des Flascheninhalts von dem zu untersuchenden Wasser mit 10 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat und 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 3) versetzt. Die von mir benutzten Flaschen hatten einen Inhalt von 200—220 ccm. Nach 10 Minuten langem Stehen wird ein Körnchen Jodkalium hinzugefügt und mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat titriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ Permanganat werden dann der zu untersuchenden Wasserprobe in der zehnfachen Menge als $\frac{1}{1}$ -n. Permanganat + eines Überschusses von 0,1 ccm $\frac{1}{1}$ KMnO₄ mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure zugesetzt. Nach 10 Minuten langer Einwirkung wird 1 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Oxalsäure hinzugefügt und bis zur Entfärbung, die in der Regel sehr schnell eintritt, stehen gelassen. Dann erfolgt der Zusatz von Manganchlorürlösung und jodkaliumhaltiger Natronlauge, von ersterer 1 ccm und von der letzteren 2 ccm. Die Oxalsäure wird nicht als $\frac{1}{1}$, sondern als $\frac{1}{5}$ -n. Säure zugesetzt, damit genügend Flüssigkeit vorhanden ist, daß sich der Flaschenhals wieder füllen kann, und dadurch das Einklemmen von Luftblasen nicht zu befürchten ist. Der höhere Zusatz an jodkaliumhaltiger Natronlauge ist erforderlich, um die zugesetzte Schwefelsäure wieder zu neutralisieren.

Meine Versuche wurden mit Leitungswasser, huminhaltigem Wasser und Sielwasser, denen wechselnde Mengen an Nitrit zugesetzt wurden, ausgeführt. In einer nitritfreien Probe der Wässer wurde der Sauerstoffgehalt bestimmt und bei dem huminhaltigen Wasser

Tabelle VI.

Sauerstoffbestimmungen in nitrithaltigen Wässern nach einer Modifikation des Verfahrens von J. Rideal und C. G. Stewart.

Lfd. Nr.	Art des Wassers	Nitritgehalt des Wassers mg i. L.	Sauerstoffgehalt des Wassers ccm d. L.
1	Leitungswasser ¹⁰⁾	0	6,38
2	"	2,0	6,44
3	"	10,0	6,35
4	"	20,0	6,32
5	"	40,0	6,33
6	" ¹⁰⁾	0	6,55
7	"	2,0	6,45
8	"	10,0	6,45
9	"	20,0	6,42
10	"	40,0	6,38
Huminhaltiges ⁹⁾			
11	Wasser ¹¹⁾	0	4,41
12	" ¹¹⁾	0	4,39
13	"	2,0	4,36
14	"	10,0	4,40
15	"	20,0	4,39
16	"	40,0	4,46
17	" ¹⁰⁾	0	3,57
18	" ¹¹⁾	0	3,46
19	"	2,0	3,50
20	"	10,0	3,58
21	"	20,0	3,58
22	"	40,0	3,57
Sielwasser ¹⁰⁾			
23	Wasser ¹¹⁾	0	4,65
24	" ¹¹⁾	0	4,69
25	"	2,0	4,60
26	"	10,0	4,53
27	"	20,0	4,65
28	"	40,0	4,72
29	" ¹⁰⁾	0	0
30	" ¹¹⁾	0	0
31	"	2,0	0
32	"	10,0	0
33	"	20,0	0
34	"	40,0	0

⁸⁾ Oxydierbarkeit der Wässer:

Nr. 1 bis 10 = 15 mg KMnO₄ i. L.

Nr. 11 bis 16 = 26,75 mg KMnO₄ i. L.

Nr. 17 bis 22 = 107,6 mg KMnO₄ i. L.

Nr. 23 bis 28 = 144 mg KMnO₄ i. L.

Nr. 29 bis 34 = 147,3 mg KMnO₄ i. L.

¹⁰⁾ Die Wässer wurden nicht mit Permanganat behandelt.

¹¹⁾ Die Wässer wurden mit Permanganat behandelt.

und dem Sielwasser außerdem noch in einer zweiten nitritfreien Probe, nachdem sie vorher mit Permanganat behandelt worden war. Aus den Ergebnissen, die auf Tabelle VI zusammengestellt worden sind, ist zu erschließen, daß nach diesem Verfahren außerordentlich günstige Werte erhalten werden können. Bei den unter Nr. 29—34 eingetragenen Sielwasserproben war der Sauerstoff, da das Wasser über Nacht gestanden hatte, völlig verschwunden. Die Untersuchung ergab bei allen Proben die Abwesenheit von Sauerstoff, ohne daß eine Nachbläue durch etwa noch vorhandene Nitrite eingetreten wäre. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, daß die kleineren Überschüsse an Permanganat und Oxalsäure keinen störenden Einfluß ausgeübt haben. Dies deckt sich auch mit den von mir angestellten Versuchen. Bei diesen wurden zunächst je 25 ccm destilliertes Wasser, Leitungswasser und Torfwasser mit 10 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 10 Minuten langem Stehen wurde Jodkalium hinzugefügt und mit Thiosulfat titriert. Aus den nachstehenden Befunden ist zu erschließen, daß bei dem destillierten Wasser und dem Leitungswasser sehr geringe Mengen, aber beim Torfwasser fast die Gesamtmenge an Permanganat verbraucht worden war.

	Thiosulfatverbrauch	Permanganatverbrauch
I. Destilliertes Wasser .	9,9	0,1
II. Leitungswasser . . .	9,7	0,3
III. Torfwasser	0,2	9,8

Bei einem zweiten Versuch, bei dem den Proben zunächst Jodkalium und dann Permanganat zugesetzt wurde, fand kein Jodverbrauch statt, es wurden bei allen drei Wässern 10 ccm Thiosulfat verbraucht, ebenfalls hatte bei einem dritten Versuch, bei dem zunächst Jodkalium und 0,5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Oxalsäure und dann Permanganat zugesetzt wurde, nach 10 Minuten kein Jodverbrauch stattgefunden.

Auf Grund dieser Ergebnisse halte ich die von mir vorgeschlagene Modifikation des Verfahrens von J. Rideal und C. G. Stewart für sehr brauchbar, und sie dürfte wegen ihrer verhältnismäßig schnellen Ausführbarkeit und wegen der völligen Zerstörung der Nitrite und der leicht oxydablen Substanzen auch für Sauerstoffbestimmungen an Ort und Stelle Verwendung finden können.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

1. Die Methode nach K. B. Lehmann und Fitzau ist bei Verwendung einer 10%igen Harnstofflösung unzuverlässig, sie ist dagegen brauchbar, wenn eine 50%ige Harnstofflösung benutzt und die Einwirkungsdauer des Harnstoffs auf 4 Stunden ausgedehnt wird.

2. Die Methode von R. W. Clarke, die darauf beruht, die Sauerstofftitrationen in alkalischer Lösung vorzunehmen, ist unbrauchbar.

3. Die Methode von Winkler, nach der das Manganoxydul durch Einleiten von Kohlendioxyd in Manganocarbonat überführt wird, ist sehr empfehlenswert. Noch besser und einfacher ist die von Brühns vorgeschlagene und von mir bestätigte Modifikation des Verfahrens, die Umsetzung des Manganoxyduls durch Kalium- oder Natriumbicarbonat herbeizuführen.

4. Die Methode von J. Rideal und C. G. Stewart ist in der von mir vorgeschlagenen Modifikation sehr brauchbar und für Sauerstoffbestimmungen an Ort und Stelle geeignet.

[A. 3.]

Die Änderungen des deutschen Patentgesetzes nach den Erfahrungen des Weltkrieges*).

Von Patentanwalt Dr. JULIUS EPHRAIM, Berlin.

(Eingeg. 8.10. 1916.)

Während man in Deutschland mit den Vorarbeiten zur Umgestaltung unserer Gesetze über den gewerblichen Rechtsschutz beschäftigt war, brach der Weltkrieg aus. Der Einfluß desselben auf die Abänderung unserer Gesetze bestand zunächst natürlich darin, daß die Arbeiten zur Umbildung der Gesetze eingestellt werden mußten. Durch den Krieg sind aber vollkommen neue Verhältnisse entstanden, und Erscheinungen zutage gekommen, an deren Möglichkeit man teilweise überhaupt nicht und zum Teil wenigstens nicht in dem tatsächlich eingetretenen Umfange und der fühlbar werdenden Trag-

*.) Vortrag, gehalten in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz, Hauptversammlung Leipzig 1916.