

## Die Bestimmung

## des gelösten Sauerstoffs in Wasser ohne Verwendung jod-haltiger Reagentien

Von Dr. habil. WOLFGANG LEITHE,

Analytisches Laboratorium eines Werkes der I. G. Farbenindustrie A.-G.

Im Sinne der zeitgemäßen Forderung, jod-haltige Reagentien weitgehend einzusparen, wurde ein mit der jodometrischen Bestimmungsform nach L. W. Winkler gleichwertiges Verfahren gesucht und hierbei folgende Methode entwickelt und erprobt, nach der man schneller<sup>1)</sup> und genauer<sup>2)</sup> arbeiten kann als nach andern Vorschlägen:

Prinzip: Die Wasserprobe wird mit überschüssiger  $\frac{n}{10}$ -FeSO<sub>4</sub>-Lösung versetzt, mit KOH gefällt, der den Sauerstoff als Ferri-Verbindung enthaltende Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und das unveränderte Ferro-Ion mit  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub> zurücktitriert.

Ausführung: Zunächst wird wie üblich die Wasserprobe unter Vermeidung jeglichen Luftzutritts in eine etwa 250 cm<sup>3</sup> enthaltende Glasstöpselflasche gefüllt, deren Inhalt zuvor durch Auswägen auf 1 cm<sup>3</sup> genau bestimmt worden ist. Zur Analyse wird die Flasche geöffnet, worauf sofort genau 5,00 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -FeSO<sub>4</sub>-Lösung (die Menge ist für Sauerstoff-Gehalte bis 12 mg/l ausreichend) zugesetzt werden. Hierzu wird die zur Marke gefüllte Pipette äußerlich mit Filtrierpapier abgetupft, bis zum Boden in die Flasche eingesetzt und unter Vorhalten eines Spiegels vorsichtig ausgeblasen, bis die Lösung eben bis zur Spitze ausgeflossen ist, ohne daß Luft aus der Pipette austritt. Dieser Vorgang gelingt nach einiger Übung ohne Schwierigkeit. Hierauf werden etwa 5 Plätzchen Ätzkali (etwa 0,6—0,8 g) hinzugefügt, die Flasche ohne Bildung einer Luftblase verschlossen und etwa 1 min geschüttelt, der Niederschlag einige Minuten absitzen gelassen<sup>3)</sup>, dann der Stopfen geöffnet, etwa 5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 50 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch eine Pipette zum Flaschenboden zugesetzt, erneut verschlossen, umgeschüttelt und einige Minuten bis zur völligen Lösung des Niederschlags und Verschwinden der gelben Farbe<sup>4)</sup> stehen gelassen. Der Inhalt der Flasche wird in einen größeren Erlenmeyerkolben gespült und sofort mit  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>-Lösung unter dauerndem kräftigem Schütteln möglichst rasch titriert, bis eine schwach rötliche Farbe etwa 10 s bestehen bleibt.

Berechnung:

$$\text{mg O}_2/\text{l} = \frac{(5,00^5) - \text{cm}^3 \frac{n}{10}\text{-KMnO}_4 \cdot 0,8 \cdot 1000}{\text{Flascheninh. in cm}^3 - 5 \text{ cm}^3}$$

Die Ergebnisse sind bei guten Trink- und Brauchwässern sehr scharf (innerhalb 0,1 Einh. der O<sub>2</sub>-Prozente bei Parallelbestimmungen) und mit den nach dem jodometrischen Verfahren gefundenen Zahlen in bester Übereinstimmung ( $\pm 0,1$  bis 0,2 Einh. d. O<sub>2</sub>-Prozente).

Schwierigkeiten und Abweichungen vom jodometrischen Verfahren wurden in folgenden Fällen beobachtet:

I. Stark eisen-haltige Wässer. Ferro-Ion reagiert mit KMnO<sub>4</sub>, dagegen nicht mit Jod, während Ferrieisen aus KJ Jod in Freiheit setzt und somit die jodometrischen O<sub>2</sub>-Werte erhöht, das oxydimetrische Verfahren aber nicht beeinflusst. Enthält eine Probe größere Mengen Ferroeisen (meist bei sehr geringem O<sub>2</sub>-Gehalt), so führt man am besten eine Paralleltitration in der Weise durch, daß man eine zweite Wasserprobe etwa gleicher Menge mit 5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure versetzt und sofort mit KMnO<sub>4</sub>-Lösung titriert, bis der schwach rosa Farbton etwa 10 s bestehen bleibt. Der so gefundene KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch ist von dem des Hauptversuches abzuziehen.

<sup>1)</sup> Siegt, diese Ztschr. **53**, 235 [1940].

<sup>2)</sup> Gad, Gas- u. Wasserfach **81**, 59 [1938].

<sup>3)</sup> In vereinzelt Fällen, insbes. bei sehr sauerstoff-armen Wässern, kommt es vor, daß das ausfallende Ferrohdroxyd mit feinen Gasbläschen behaftet ist und nicht zu Boden sinkt, sondern sich im oberen Teil der Flasche sammelt. In solchen Fällen kann man ohne Schaden für das Analyseergebnis die Schwefelsäure auf den obersten Teil der Flasche rasch aufgießen, so daß der Flaschenhals gefüllt ist. Man verschließt statt mit dem Glasstopfen mit einem Gummipfätzchen und schüttelt mehrmals um.

<sup>4)</sup> Bei sehr weichen Wässern, Kondenswasser und destilliertem Wasser wurde beobachtet, daß der Niederschlag von Ferri-Ferrohdroxyd sich nur schwer und unvollständig in Schwefelsäure löst. Der Übelstand ist sofort beseitigt, wenn man in die Wasserprobe vor dem Zusatz des FeSO<sub>4</sub> und des Kaliumhydroxyds ein kleines Körnchen Calciumchlorid (etwa 0,01—0,02 g) einwirft. Dieser Zusatz bewirkt dann, ebenso wie die in natürlichen Wässern von vornherein vorhandenen Calcium-Verbindungen, daß sich der eisen-haltige Niederschlag in der Schwefelsäure leicht löst.

<sup>5)</sup> Ist die FeSO<sub>4</sub>-Lösung nicht genau  $\frac{n}{10}$  (der Titer hält sich meist nur einige Tage lang und muß von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden), so ist an Stelle von 5,00 die Anzahl cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>-Lösung einzusetzen, die tatsächlich den zugesetzten 5,00 cm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>-Lösung entspricht.

II. Nitrit-haltige Wässer. Salpetrige Säure setzt aus KJ Jod in Freiheit, wobei außerdem noch Luft-Sauerstoff katalytisch in die Reaktion einbezogen wird. Es wird demnach ein erhöhter O<sub>2</sub>-Gehalt vorgetäuscht. Nach Zerstörung der Nitrite mit Natriumazid-Lösung sollen richtige Werte erhalten werden. Andererseits verbrauchen größere Nitrit-Mengen KMnO<sub>4</sub>, es werden demnach bei der Titration mit KMnO<sub>4</sub> zu niedere O<sub>2</sub>-Werte erhalten. Der durch die Anwesenheit von Nitriten verursachte Mehrverbrauch an KMnO<sub>4</sub> wird am besten durch eine Parallel-Titration erfaßt (s. III.).

III. Wässer, die sonstige durch KMnO<sub>4</sub> oxydierbare Substanzen in größerer Menge enthalten. Während KMnO<sub>4</sub> mit Ferroeisen augenblicklich reagiert, tritt die Entfärbung durch oxydierbare organische Substanzen in der Kälte in der Regel erst nach längerer Zeit ein, so daß bei rascher Titration in etwa 10 s meist noch keine nennenswerte Einwirkung zu beobachten ist. Bei stark verunreinigten Abwässern führt man am besten eine Paralleltitration in folgender Weise durch:

Eine zweite Wasserprobe wird in der gleichen Weise wie beim Hauptversuch mit 5,00 cm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>-Lösung, jedoch ohne Zugabe von KOH versetzt, sofort mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und auf möglichst gleiche Weise mit KMnO<sub>4</sub> rasch titriert, bis die schwache Rotfärbung etwa 10 s anhält. Die verbrauchten cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> werden auf die im Hauptversuch vorhandene Wassermenge umgerechnet und an Stelle des Faktors 5,00 in die Formel eingesetzt.

Eine genaue Übereinstimmung mit den jodometrischen Werten ist in den Fällen III naturgemäß häufig nicht gegeben, da je nach der Art und Menge der Verunreinigungen des Abwassers auch Jod in wechselnder Menge verbraucht wird.

### Analysenbeispiele.

Charakterisierung der Probe	mg O <sub>2</sub> /Ltr.			
	jodometr. Verf.	oxydimetr. Verf.	oxydimetr. Verf.	oxydimetr. Verf.
Grundwasser, luftfrei entnommen	0,0	0,0;	0,0;	0
Grundwasser, mit Luft geschüttelt	7,7;	7,6	7,7;	7,6
Teichwasser	8,3		8,4	
Bachwasser, mit Luft gesättigt	9,1		9,2;	9,2
			9,1;	9,1
Oberflächenwasser, stark verunreinigt, an verschiedenen Tagen im Hochsommer	1) 3,1;	3,2	3,1;	3,1
	2) 3,6		3,6	
	3) 2,5		2,4	
	4) 2,7		2,6	

Eing. 21. Oktober 1942. [A. 14.]

## ZUSCHRIFTEN

### Dehydrierung mittels Chloranil.

R. F. Arnold u. Mitarb.<sup>1)</sup> haben gefunden, daß Stoffe mit hydroaromatischen Ringen, sofern diese mit aromatischen Kernen verschmolzen sind (Tetrahydro-naphthalin, -phenanthren) oder bereits eine Doppelbindung enthalten (Phenylcyclohexen), sehr gut mittels Chloranil<sup>2)</sup> in siedendem Xylol zu rein aromatischen Stoffen dehydriert werden können. Das Chloranil geht hierbei in Tetrachlorhydrochinon über, aus welchem es zu drei Vierteln durch Oxydation mit Salpetersäure regeneriert werden kann. Der Vorteil der neuen Dehydrierungsmethode liegt in der niederen Reaktionstemperatur. Sie ist daher auch in der Terphenyl- und Phenyl-naphthalin-Reihe anwendbar, wo die klassischen Methoden versagen; bekannt ist nämlich, daß Alkyl- und Arylnaphthaline in der Nähe von 300° Umlagerungen erleiden. In nachstehender Tabelle sind die von den Vff. erfolgreich durchgeführten Dehydrierungen zusammengestellt, unter Angabe der Kochdauer und Ausbeute.

Ausgangsstoff	Reaktionsprodukt	h	% d. Th.
1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin	Naphthalin	14	?
1,2,3,4-Tetrahydro-phenanthren	Phenanthren	22	56
9,10-Dihydro-anthracen	Anthracen	33	63
Phenylcyclohexen <sup>3)</sup>	Diphenyl	4	52
1-o-Tolyl-cyclohexen	2-Methyl-diphenyl	?	72
1-a-Naphthyl-cyclohexen <sup>4)</sup>	α-Phenyl-naphthalin	5	67
1-β-Naphthyl-cyclohexen	β-Phenyl-naphthalin	5	72
1-p-Diphenyl-cyclohexen	Terphenyl	10	47
1-p-Diphenyl-2-methyl-cyclohexen	2-Methyl-terphenyl	10	72
6-Methoxy-flavanon	6-Methoxy-flavon	15	60—70

Bei Naphthalin schwankte die Ausbeute infolge seiner Flüchtigkeit stark, die Ausbeute an Tetrachlorhydrochinon ließ aber auf sehr vollständige Dehydrierung des Tetrahydronaphthalins

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **61**, 1407 [1939]; **62**, 983 [1940].

<sup>2)</sup> Billige Darstellungsmethode aus Benzochinon, konz. Salzsäure und Perhydrol, M. Gallati, Ann. Chim. applicata **22**, 602 [1932].

<sup>3)</sup> Haworth, J. chem. Soc. [London] **103**, 1246 [1913].

<sup>4)</sup> Weiß u. Woidich, Mh. Chem. **46**, 456 [1925].