

Im Gange befindliche Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts hochsiedender und ohne Zersetzung nicht siedender, fester und flüssiger Körper durch Destillation oder Sublimation im durchgeleiteten Dampfe verhältnissmässig niedrig siedender Flüssigkeiten hoffe ich bald mittheilen zu können.

Giessen, 22. November 1877.

**511. J. König und L. Mutschler: Ueber die Bestimmung des im Wasser gelösten freien Sauerstoffs und den Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers.**

(Eingegangen am 23. Novbr.; verl. in d. Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In No. 13 der Berichte d. J. S. 1282 macht F. Tiemann auf die Wichtigkeit des von P. Schützenberger <sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs (mit Hilfe von hydroschwefligsaurem Natron, ammoniakalischer Kupferlösung und Indigolösung) aufmerksam.

In einer grösseren Untersuchungsreihe über die Qualität von Rieselwasser vor, während und nach seiner Benutzung haben wir zur Bestimmung des Sauerstoffs in diesen Wässern auch die Schützenberger'sche Methode auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Neben dieser kam die volumetrische Methode von Bunsen und die von Mohr [mit Eisenoxydul in ammoniakalischer Flüssigkeit <sup>2)</sup>] zur Verwendung. Wegen verschiedener Uebelstände machen wir jedoch von der Schützenberger'schen Methode keinen Gebrauch.

1) Was zunächst derselben zum grossen Nachtheil gereicht, ist die geringe Haltbarkeit der Titrirflüssigkeit. Anfangs stellten wir das hydroschwefligsaure Natrium nach F. Mohr <sup>3)</sup> in der Weise dar, dass schwefligsaures Natrium mit Essigsäure versetzt und in die Lösung granulirtes Zink gebracht wurde. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit filtrirt und der Titer festgestellt. Hierzu verwendeten wir einerseits unser Brunnenwasser von bekanntem Sauerstoffgehalt, andererseits eine Lösung von Eisen-Ammoniak-Alaun, die in 10 Cc. 1 Cc. disponibelen Sauerstoff enthielt, um in Eisenoxydul überzugehen. Die Reduction dieser Lösung erkennt man an der Entfärbung derselben nach Zusatz eines Tropfens Rhodankaliums; die vollständige Sauerstoffentziehung aus dem Wasser durch Entfärbung desselben nach

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et phys. XX, 351 Bull. Soc. chim. 1873, XX, 145, ferner die Gährungserscheinungen von P. Schützenberger, Internationale wiss. Bibl. Leipzig, 1876, S. 124 u. s. w.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Titrimethoden von Fr. Mohr, 4. Aufl. S. 239.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analytische Chemie 1873, S. 188.

Indigozusatz. Es wurden auf diese Weise von der Schützenberger'schen Lösung verbraucht:

|             | Zur Reduction von<br>10 Cc. Eisenaunlösung | Zur Sauerstoffentziehung in<br>500 Cc. Brunnenwasser |
|-------------|--|--|
| 23. October | 6.2 Cc.                                    | 4.9 Cc.  |
| 24. -       | 7.5 -                                      | 6.0 -  |
| 25. -       | 8.3 -                                      | 7.2 -  |

Dann haben wir die Titerflüssigkeit ganz nach Schützenberger hergestellt, indem eine Lösung von kohlenurem Natron mit schweflicher Säure gesättigt, längere Zeit mit granulirtem Zink stehen gelassen und schliesslich mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt wurde.

Statt der Eisenaunlösung nahmen wir jetzt zur Titerstellung ammoniakalische Kupferlösung und bei Zimmertemperatur saturirtes destillirtes Wasser. Es wurden von obiger Flüssigkeit verbraucht:

|             | Zur Entfärbung von<br>10 Cc. Kupferlösung | Zu 500 Cc.<br>des Wassers | Zu 10 Cc.<br>Indigolösung |
|-------------|---|---------------------------|---------------------------|
| 2. November | 9.0 Cc.                                   | 14.4 Cc.                  | 2.30                      |
| 15. -       | 9.95 -                                    | 16.14 -                   | 3.00                      |

Wenngleich hier der Titer dieser alkalischen Flüssigkeit weit constanter geblieben war, als der der ersten saueren, so liegt doch:

2) Der zweite grössere Uebelstand dieser Methode darin, dass man kein bequemeres und sicheres Mittel zur Feststellung des Titors hat.

Schützenberger wendet dazu ammoniakalische Kupferlösung und Wasser an, das bei gewöhnlicher Temperatur durch wiederholtes Schütteln mit Luft (Sauerstoff) gesättigt ist. Die ammoniakalische Kupferlösung enthält im Liter 4.46 Gr. reines Kupfersulfat, so dass 10 Cc. dieser Lösung 1 Cc. disponibelen Sauerstoff entsprechen. Den Sauerstoffgehalt des gesättigten Wassers soll man nach Schützenberger aus den Bunsen'schen Tabellen (siehe dessen gasom. Methoden) ersehen.

Die kupferhaltige Flüssigkeit wurde genau nach der Angabe von Schützenberger so lange mit der reducirenden Flüssigkeit versetzt, bis sie eben entfärbt war, ohne dass metallisches Kupfer niederfiel. Der im Kupferoxyd gebundene disponibele Sauerstoff wirkt eben auf die reducirende Flüssigkeit ganz anders als der in Wasser gelöste freie Sauerstoff, es wird nur etwa die Hälfte desselben nach Schützenberger und Risler von derselben gebunden, während die andere Hälfte mit dem Wasser Wasserstoffhyperoxyd oder eine analoge Verbindung bildet. Wollte man also nach diesem Titer den Sauerstoffgehalt eines Wassers berechnen, so würde man mehr oder weniger nur die Hälfte des vorhandenen Sauerstoffs erhalten, aber auch die auf diese Weise erhaltenen Zahlen stimmen nicht mit den nach dem Wassertiter erhaltenen.

In dem mit Luft (bei 17° C.) gesättigten Wasser bestimmten wir den Sauerstoffgehalt nach Mohr's Methode; es ergab sich:

|            | Kupferlösung         |                     | mit Luft gesättigtes Wasser   |                                  |                              |
|------------|----------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
|            | zu 10 Cc. verbraucht | also 1 Cc. O gleich | zu 500 Cc. des Wassers verbr. | 500 Cc. Wasser enthält. Sauerst. | also 1 Cc. Sauerstoff gleich |
| 2. Novbr.  | 9.0 Cc.              | 4.50 Cc.            | 14.4 Cc.                      | 6.80 Cc.                         | 2.12 Cc.                     |
| 15. Novbr. | 9.45 -               | 4.97 -              | 16.14 -                       | 5.74 -                           | 2.81 -                       |

Wir finden also, dass der nach der Kupferlösung festgestellte Titer nur etwa  $\frac{1}{4}$  des im Wasser gelösten Sauerstoffs anzeigt und auch so keine constante Beziehung erkennen lässt. Ganz ähnliche Zahlen erhielten wir bei Anwendung von Eisen-Ammoniak-Alaun und verschiedenen Brunnenwässern. Hier erhielten wir, wenn wir diesen Titer zu Grunde legten, durchweg nur die Hälfte und ein Drittel des überhaupt im Wasser vorhandenen Sauerstoffs und niemals constante Beziehungen <sup>1)</sup>,

Aber auch dieser Uebelstand käme nicht in Betracht, wenn man durch wiederholtes Schütteln von Wasser mit Luft in einer bis zur Hälfte gefüllten Flasche bei derselben Temperatur ein Wasser von constantem Sauerstoffgehalt erhalte.

Das obige zur Titerfeststellung benutzte Wasser war beide Male mit Luft bei 17° C. gesättigt, aber einmal enthielt dasselbe 13.60 Cc. O per Liter, das andere Mal 11.48 Cc. O.

Legt man den nach einem Wasser von constantem O-Gehalt gefundenen Titer der Schützenberger'schen Lösung zu Grunde, so erhält man allerdings für andere Wässer von ähnlichem Sauerstoffgehalt Zahlen, die mit denen nach der Bunsen'schen und Mohr'schen Methode nahezu übereinstimmen; dieses gilt aber wiederum nicht für ein Wasser, das man mit reinem Sauerstoffgas gesättigt hat. Wir finden z. B. den O-Gehalt von Brunnenwässern wie folgt:

|  | Bunsen's Methode | Mohr's Methode | Schützenberger's Methode |
|--|------------------|----------------|--------------------------|
| 1) Mit Luft bei 17° C. gesättigtes Wasser . . . . .      | —                | 13.60 Cc.      | 13.60 Cc.                |
| 2) Mit Luft bei 17° C. gesättigtes Wasser . . . . .      | —                | 11.48 -        | 11.48 -                  |
| 3) Brunnenwasser I am 2. Nov.                            | —                | 8.47 -         | 8.48 -                   |
| 4) - I am 15. Nov.                                       | —                | 10.29 -        | 9.39 -                   |
| 5) - II - -  | 4.0 Cc.          | 3.7 -          | 3.7 -                    |
| 6) - III - -   | 4.1 -            | 4.6 -          | 4.6 -                    |
| 7) - IV - -  | 4.8 -            | 4.7 -          | 5.0 -                    |
| 8) Mit reinem O-Gas bei 17° gesättigtes Wasser . . . . . | —                | 17.42 -        | 20.47 -                  |
| 9) Mit reinem O-Gas bei 17° gesättigtes Wasser . . . . . | —                | 23.98 -        | 30.03 -                  |

<sup>1)</sup> Vgl. auch hierzu F. Mohr, Zeitschr. f. analytische Chemie 1873, S. 198.

Man gebraucht daher zur Bindung des Sauerstoffs aus einem sehr O-reichen Wasser mehr von der Schützenberger'schen Titerflüssigkeit als bei einem O-ärmeren Wasser.

Es würde nämlich nach 1 und 2, 8 und 9 1 Cc. Sauerstoff entsprechen:

|             | Bei dem mit Luft<br>gesättigten Wasser | Bei dem mit O<br>gesättigten Wasser |
|-------------|--|-------------------------------------|
| No. 1 und 8 | 2.12 Cc.                               | 2.49 Cc.                            |
| No. 2 und 9 | 2.81 -                                 | 3.52 -                              |

Wenn zu dieser Unsicherheit in dem Wirkungswerth der Schützenberger'schen Lösung nun noch hinzukommt, dass die kleinste Spur Luft, die aus dem Apparat zu vertreiben höchst schwierig ist, auf die Reaction nachtheilig wirkt, so glauben wir nicht, dass sich diese Methode dauernden Eingang in die Laboratorien verschaffen wird.

Wir halten vielmehr, wenn man von der gasometrischen Methode nach Bunsen keinen Gebrauch machen will, die Mohr'sche Methode (durch Bindung des Sauerstoffs an Eisenoxydul in ammoniakalischer Flüssigkeit und Zurücktitriren mit Chamäleon) für viel exacter, sicherer und dabei nicht zeitraubender.

Wir bedienen uns zu derselben starkwandiger Stand Literflaschen, füllen dieselben mit 800—900 Cc. des betreffenden Wassers, setzen eine bestimmte Menge (meistens 30 Cc.) der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, die im Liter 39.2 Gr. dieses Salzes enthält, also  $\frac{1}{10}$  Normallösung entspricht, hinzu, treiben durch Kohlensäure oder Wasserstoffgas die restirende Luft aus der Flasche, versetzen nach einiger Zeit mit Ammoniak und verschliessen mit einem luftdicht schliessenden Gummipfropfen. Wenn man dann anhaltend umschüttelt, kann man schon nach 1—2 Stunden das unoxydirte Eisenoxydul zurücktitriren. Man öffnet zu diesem Zweck vorsichtig die Flasche und setzt mässig conc. Schwefelsäure (1 Th. engl. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser) hinzu und lässt so lange stehen, bis sich alles gefällte Eisenoxydul klar gelöst hat. Da alle Brunnen- und Flusswasser kohlen-sauren Kalk enthalten, so entwickelt sich auf Zusatz von Schwefel-säure in die Flaschen sofort Kohlensäure, so dass atmosphärischer Sauerstoff nicht zutreten kann; event. giebt man mit dem Ammoniak etwas kohlen-saures Ammon hinzu. Auch verhält sich Eisenoxydul in saurer Lösung viel passiver gegen Luftsauerstoff als in alkalischer.

Wir haben diese Methode in zahlreichen Fällen im Vergleich zu gasvolumetrischen nach Bunsen auf ihre Branchbarkeit geprüft, aber bei einiger Vorsicht und einer gewissen Uebung stets übereinstimmende Zahlen erhalten, wenigstens so übereinstimmend, als sie für diese Bestimmung zu erreichen sind.

Denn dass die gasvolumetrische Methode einerseits eine gewisse Uebung, andererseits das Austreiben der Luft aus dem Wasser durch

Kochen grosse Vorsicht erfordert, brauche ich wohl nicht zu erwähnen. <sup>1)</sup>

Was nun den Gehalt der Brunnenwässer an Sauerstoff anbelangt, so haben wir in sehr vielen Proben derselben und zu verschiedenen Zeiten den Sauerstoff (meistens nach der Bunsenschen Methode) bestimmt, in der Hoffnung, eine Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Qualität der Brunnenwässer zu finden. Die Untersuchungen haben jedoch ein bestimmtes Resultat noch nicht ergeben.

Zunächst schwankt der Gehalt an Sauerstoff im Brunnenwasser in den verschiedenen Jahreszeiten in sehr weiten Grenzen. So hatte das Wasser des Stationsbrunnens, welches als von guter Qualität bezeichnet werden muss, in den Monaten April und Mai 6.0—6.5 Cc. O pro Liter, im Juli und August nur 3.0—3.5 und in den Monaten October und November 8—10 Cc., also ungefähr so viel, wie Regenwasser durchschnittlich enthält.

Dann fanden wir den Gehalt verschiedener und anerkannt schlechter Brunnenwässer der Stadt Münster an Sauerstoff wie folgt:

| Bezeichnung des Brunnens             | Gehalt des Wassers pr. Liter in Milligramm: |                                   |       |                | Bemerkungen                     | Sauerstoff pr. Liter Cc. |
|--------------------------------------|---|-----------------------------------|-------|----------------|---------------------------------|--------------------------|
|                                      | Abdampfrückstand trocken                    | organische Substanz <sup>2)</sup> | Chlor | Salpetersäure  |                                 |                          |
| 1) Stienen . . . . .                 | 1640.8                                      | 142.2                             | 180.8 | 70.4           | ammoniakhaltig                  | 3.60                     |
| 2) Lamberti-Kirche                   | 1732.2                                      | 94.8                              | 234.0 | 149.3          | —                               | 3.57                     |
| 3) Fechtrup . . . . .                | 1760.0                                      | 252.8                             | 273.0 | 171.1          | viel Ammoniak u. salpetr. Säure | 3.57                     |
| 4) Cramer . . . . .                  | 3095.2                                      | 158.0                             | 588.5 | nicht bestimmt | —                               | 4.82                     |
| 5) Versuchsstationsbrunnen . . . . . | 470.0                                       | 31.6                              | 19.5  | gering         | —                               | 2.97                     |
| 6) Wasser aus einem stehenden Teich  | 513.0                                       | 82.6                              | 49.5  | 1.3            | ammoniakhaltig                  | 3.70                     |

Die Brunnenwässer No. 1, 2, 3 und 4 müssen nach vorstehenden Zahlen als durchaus schlecht und unbrauchbar für häusliche Zwecke bezeichnet werden; der O-Gehalt derselben ist jedoch nicht, wie man erwarten sollte, dem entsprechend geringer, ja sogar etwas höher, als in dem guten Wasser No. 5. Verschiedene andere schlechten Brunnenwässer der Stadt Münster hatten ebenfalls im vergangenen Spätsommer zwischen 3.0—4.5 Cc. Sauerstoff pro 1 Liter.

Der sehr geringe Gehalt des Brunnenwassers an Sauerstoff während des Sommers im Vergleich zum Frühjahr und Herbst ist

<sup>1)</sup> Zum Auskochen der Luft und Sammeln der Wassergase haben wir uns zweckmässig des Apparates von E. Reichardt bedient, der in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1872, S. 271 beschrieben ist.

<sup>2)</sup> Durch Titriren mit Chamäleonlösung.

gewiss sehr auffallend. Ohne weiteren Untersuchungen über diese Frage vorzugreifen, glauben wir doch schon jetzt schliessen zu dürfen, dass diese Erscheinung mit den grösseren Zersetzungsvorgängen im Boden während dieser Zeit zusammenhängt.

Münster, landw. Versuchsst. 22. Nov. 1877.

### 512. Guido Goldschmidt: Ueber das Idryl.

(Eingegangen am 5. November 1877.)

Mit dem Namen Idryl bezeichnete Bödecker<sup>1)</sup> einen Kohlenwasserstoff, den er aus einer „Stupp“ genannten, bei der Destillation von Quecksilbererzen unter Luftabschluss entstehenden schwarzen, weichen, mit Quecksilberkugeln vermischten Masse isolirt hatte.

Ausser diesem Kohlenwasserstoff konnte Bödecker aus der Masse einen zweiten, etwas schwerer löslichen abscheiden. Die Analysen des ersteren führten zur einfachsten Formel  $C_3H$  ( $C_3H_2$ ) und da er für das Idrialin die Zusammensetzung  $C_{42}H_{14}O$  ( $C_{42}H_{28}O$ ) gefunden hatte, so nahm er an, das Idryl entstehe aus dem Idrialin durch Sauerstoffabgabe, hielt es für das Radical des letzteren, und schrieb ihm die Molecularformel  $C_{42}H_{14}$  ( $C_{21}H_{14}$ ) zu.

Die Frage, ob das Idrialin wirklich Sauerstoff enthalte, ist wohl noch als eine der Lösung harrende zu betrachten.

Im Besitze relativ grosser Quantitäten dieses verhältnissmässig seltenen Minerals, hoffe ich demnächst in der Lage zu sein, hierüber zu berichten. Ich habe mich vorläufig darauf beschränkt, jene Substanz, die nach Bödecker den Namen Idryl führt, zu studiren, ohne auf deren Entstehungsweise Rücksicht zu nehmen, während die Untersuchung des Idrialins selbst vielleicht darüber Aufschluss geben wird, in welchem genetischen Zusammenhang es mit dem Letzteren steht. Sicher dürfte aber aus Folgendem hervorgehen, dass die Beziehung zwischen den beiden Körpern keine einfache ist.

Das Material zu meiner Untersuchung ist aus dem Nachlasse des Herrn Hofrathes v. Schrötter in den Besitz des I. chem. Universitätslaboratoriums übergegangen und wurde mir von dem damaligen Vorstande desselben, Herrn Prof. Schneider, zum Studium überlassen.

Es bestand aus einer grösseren Menge eines gelben krystallinischen Körpers von verschiedenem Grade der Reinheit. Wie aus den Originaltiquetten hervorging, waren es eingedampfte alkoholische Extracte aus dem „Stupp“. Die Schmelzpunkte der in den verschiedenen Gläsern enthaltenen Präparate variierten von  $75^0$  bis

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., LII, pag. 100.