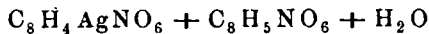


erhalten; es krystallisirt in zugespitzten Säulen und ist — analog dem übersauren oxalsauren Kali — nach der Formel



zusammengesetzt. — Bei 120° verliert es sein Krystallwasser.

Das neutrale Kalisalz, $\text{C}_8\text{H}_2\text{K}_3\text{NO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird bei 180° wasserfrei.

Die vorstehend erwähnten Eigenschaften der Säure und ihrer Salze wurden immer übereinstimmend gefunden, mochte die Säure auf Chinin, Cinchonin, Chinidin oder Cinchonidin bereitet sein, so dass die Identität der Säuren als feststehend betrachtet werden kann. Zwar haben Ramsay und Dobbie auch schon diesen Vergleich ausgeführt¹⁾ und sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass nur eine Säure entsteht, indessen schien uns eine erneute Untersuchung, namentlich des Wassergehaltes der Salze, wünschenswerth.

40. J. König: Zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

(Eingegangen am 28. Januar 1880.)

In No. 14, S. 1768 dieser Berichte vom vergangenen Jahre haben F. Tiemann und C. Preusse vergleichende Untersuchungen über die quantitativen Bestimmungsmethoden des in Wasser gelösten Sauerstoffs nach Bunsen, Mohr und Schützenberger-Risler mitgetheilt und sind dabei zu entgegengesetzten Resultaten gelangt, welche ich in früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. L. Mutschler (diese Berichte X, 2017) angestellten Versuchen erhalten habe. Sie schliessen aus ihren Untersuchungen, dass nach der Bunsen'schen Methode sich die Schützenberger'sche am besten zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs eignet, dass die Mohr'sche Methode zu niedrige Zahlen liefert, während wir früher nahezu die entgegengesetzten Beziehungen fanden.

Seit einigen Jahren mit grösseren Versuchen über die Veränderungen des Rieselwassers bei öfterer Benutzung beschäftigt, lag mir daran, eine genaue und rasch ausführbare Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs zu besitzen, weil ich mir von vornherein sagte, dass der im Rieselwasser gelöste Sauerstoff sich bei der Berieselung der Wiesen nicht passiv verhalten könne. Ich war daher in Gemeinschaft mit Hrn. C. Krauch gerade in einer Wiederholung der früheren, vergleichenden Untersuchungen begriffen, als uns die Arbeit von F. Tiemann und C. Preusse bekannt wurde. Die Resultate dieser neuen Untersuchungsreihe sollen ausführlich durch die

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1879, 189.

„Zeitschr. f. analyt. Chemie“ mitgetheilt werden und wollen wir uns hier nur auf einige Bemerkungen beschränken.

Bei der früheren Untersuchung sind wir von der Annahme ausgegangen, dass die Sauerstoffbestimmung nach Bunsen absolut richtige Zahlen liefert. Wir haben damals und auch zu Anfang dieser Untersuchungsreihe zur Austreibung und Aufsammlung des in Wasser gelösten Sauerstoffs den Reichardt'schen Apparat (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1872, S. 271) angewendet. Dieser schliesst aber, wie wir uns jetzt überzeugt haben, Fehler ein, indem er leicht zu viel Luft resp. Sauerstoff liefert.

Weil wir damals nach Bunsen's, resp. Reichardt's und Mohr's Methode nahezu übereinstimmende Resultate (wenigstens bei Brunnenwasser) erhielten, uns diese Fehlerquelle aber nicht auffiel, so musste uns auch der Umstand, dass die Mohr'sche Methode zu viel Sauerstoff liefert, entgehen. Wir müssen daher jetzt constatiren, dass bei der Mohr'schen Methode durchweg zu viel Sauerstoff gefunden wird.

Das von Tiemann und Preusse erhaltene Resultat haben wir in einigen hundert Bestimmungen, bei Einhaltung des von uns befolgten Verfahrens, welches sich aber nur dadurch von dem Tiemann's und Preusse's unterscheidet, dass wir statt Natronlauge Ammoniak nahmen, um alkalisch zu machen, niemals bestätigt gefunden.

Ebenso wenig können wir das andere Ergebniss, dass die Schützenberger'sche Methode absolut richtige Zahlen liefert, bestätigen. Wir finden auch jetzt bei genauer Einhaltung des von Tiemann und Preusse beschriebenen Verfahrens, dass die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen durchweg um $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ unter der wirklich vorhandenen Sauerstoffmenge liegen. Früher fanden wir noch eine viel grössere Differenz; damals aber haben wir die Sauerstoffmengen nach Mohr's Methode als absolut richtig angenommen und darnach die Richtigkeit der Schützenberger'schen Methode bemessen. Diese Annahme war aber, wie wir jetzt wissen, nicht zulässig und insofern haben wir die frühere Schlussfolgerung zu modificiren. Denn da die ersteren Zahlen zu hoch waren, so musste das Minus nach der letzteren Methode ebenfalls zu hoch ausfallen.

Nach zahlreichen Bestimmungen ist uns auffallend, dass belichtes (d. h. dem Tages- oder Sonnenlicht ausgesetztes Wasser, wie Regen-, Bach-, oder auch geschütteltes destillirtes) Wasser nach der Mohr'schen Methode gegenüber den anderen stets mehr Sauerstoff liefert, als Brunnenwasser, welches längere Zeit dem Einfluss des Lichtes entzogen ist. Vielleicht hängt dieses mit einem grösseren oder geringeren Gehalt des ersteren Wassers an oxygenirtem Wasser (Wasserstoffsperoxyd) zusammen, welches oxydirend auf das Eisenoxydul wirkt, aber auf das hydroschweflige saure Natrium ohne Einfluss ist.

Auch wollen wir bemerken, dass wir auf volumetrischem Wege bei dem wiederholt geschüttelten und mit Luft gesättigtem destillirten Wasser etwas andere und höhere Zahlen für den Luft- und Sauerstoffgehalt erhalten haben, als sie nach dem von Bunsen berechneten Absorptionscoefficienten zulässig sind. Es will uns daher scheinen, dass diese nicht unter allen Umständen als massgebend oder als Normalzahlen angesehen werden können.

Im Uebrigen liefert sowohl die Mohr'sche als auch die Schützenberger'sche Bestimmungsmethode des Sauerstoffs, unter Einhaltung des stets gleichen Verfahrens, wenn auch keine absolut, so doch relativ richtige und unter sich völlig vergleichbare Resultate; bei der ersteren fallen sie etwas zu hoch, bei der letzteren etwas zu niedrig aus.

Wenn es sich daher nur um vergleichende Untersuchungen wie bei Brunnenwasser etc. handelt, wird man beide Methoden mit gleichem Erfolge anwenden können.

Die Mohr'sche hat aber vor der Schützenberger'schen Methode den Vorzug, dass deren Titerlösungen haltbarer sind und sich längere Zeit ohne sich in ihrem Wirkungswerth zu ändern aufbewahren lassen, während der Titer des hydroschwefeligen Natriums von Tag zu Tag Aenderungen unterworfen ist; letztere sind allerdings, wenn man die Lösung genau nach der Vorschrift von Tiemann und Preusse bereitet und aufbewahrt, nicht so gross, wie wir früher gefunden haben; immerhin aber erfordern sie eine häufige Neubereitung und Neufeststellung des Titers.

Die Mohr'sche Methode wird sich daher überall da empfehlen, wo es sich um periodisch wiederkehrende, vereinzelte Bestimmungen handelt, während die Schützenberger'sche da am Platze ist, wo eine grössere Anzahl von Wasserproben rasch und der Reihe nach auf Sauerstoffgehalt untersucht werden sollen.

In letzterem Falle ist es angerathen, den Titer der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nicht durch Kupferoxydlösung, sondern mit Wasser festzustellen, das durch wiederholtes Schütteln mit Luft gesättigt ist. Legt man dann hierfür die bei der betreffenden Temperatur von Bunsen berechneten Absorptionscoefficienten zu Grunde, so wird man entschieden richtigere und der Wahrheit näher liegende Zahlen für den Sauerstoffgehalt des zu untersuchenden Wassers erhalten, als wenn man von dem Titer der Kupferlösung ausgeht.