

II. 0.1542 g trockenes Salz hinterliessen beim Glähen 0.0517 g Zinkoxyd.	
Ber. für $(C_3H_5O_3)_2Zn$	Gefunden
Zn 26.75	26.90 pCt.

Wenn hiermit zunächst nur für solche Acetylmilchsäure, welche bei höherer Temperatur dargestellt war, nachgewiesen ist, dass sie ein Derivat der Gährungsmilchsäure ist, so glaube ich doch, da die bei gewöhnlicher resp. Wasserbadtemperatur entstandene dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt besitzt und optisch inactiv ist, das Gleiche auch von dieser behaupten zu können. Es würde sich hierdurch vielleicht auch das Vorhandensein geringer Mengen von Gährungsmilchsäure in der aus Fleisch gewonnenen Säure erklären, wenn man sie als Zersetzungsproduct vorübergehend gebildeter Acetylmilchsäure ansieht. In der That fand Heintz <sup>1)</sup> in der Fleischmilchsäure zum Nachweis genügende Menge Gährungsmilchsäure, während die Mutterlaugen keine Spur von dem alkohollöslichen amorphen Zinksalz enthielten, auf das er gerade gefahndet hatte.

Wie zu erwarten war, gab die Gährungsmilchsäure nach denselben Methoden dieselbe Acetylmilchsäure wie die Paramilchsäure. Dieselbe schmolz ebenfalls bei 166—167°, hatte gleiche Krystallform und Löslichkeit wie das aus Paramilchsäure dargestellte Product. Sie ist identisch mit der von Wislicenus aus Acetylmilchsäureester dargestellten, denn es gelang mir einmal, durch vorsichtiges Zersetzen des Esters mit Wasser in der Kälte geringe Mengen krystallisirt zu erhalten, während meist unzersetzter Ester oder entstandene Milchsäure die Krystallisation verhinderte.

Leipzig. Physiologisches Institut, im October 1889.

#### 489. Henry E. Roscoe und Joseph Lunt: Ueber Schützenberger's Process zur Bestimmung in Wasser gelösten Sauerstoffs<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die wachsende Anwendung der Schützenberger'schen Methode als Mittel zur Bestimmung der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs hat uns zu einer sorgfältigen Untersuchung über ihre Brauchbarkeit veranlasst.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 157, 320.

<sup>2)</sup> Ausführlicher und mit Skizzen der benutzten Apparate versehen ist die Arbeit soeben (August 1889) im »Journal of the chemical Society« erschienen.

Die Methode ist neuerdings auch von Dupré<sup>1)</sup> und von Ramsay und Williams<sup>2)</sup> geprüft worden. Dass eine weitere Prüfung nothwendig sei, folgte aus dem Resultat von 15 mit den verbesserten Apparaten ausgeführten Versuchen mit Londoner Leitungswasser, die einen Sauerstoffgehalt von 4.55—6.50 ergaben, also vom Mittelwerth 5.57 eine Differenz von 35 pCt. des Gehaltes zeigten.

Diffusionsfehler. Zuerst wurden 2 Reihen von je 5 Versuchen angestellt, bei denen man die Hyposulfitlösung langsam tropfenweise zusetzte; sie verlangten im Mittel 5.34 und 5.59 ccm Hyposulfit. 2 correspondirende Reihen, bei denen die Lösung bis nahe an die genügende Menge auf einmal und dann erst tropfenweise zugegeben ward, erforderten 7.18 und 7.05 ccm, also im Mittel der 20 Versuche eine Differenz von 47 pCt. Dass Diffusion hierbei der störende Factor sei, bewies eine Versuchsreihe mit Wasser, das über Nacht in einer verschlossenen Flasche in Wasserstoffatmosphäre gestanden hatte; zehn Experimente vorher ergaben als Mittelwerth 6.32, zehn nachher 4.18 ccm. Noch deutlicher zeigen den Einfluss der Diffusion folgende 6 Reihen von je 3 Versuchen:

	Titration	Mittel
I. Sofort und rasch . . . . .		7.56
II.    >    > tropfenweise . . . . .		6.18
III. Tropfenweise nach 30 Sek. Stehens in Wasserstoff-Atmosphäre . . . . .		3.72
IV. Tropfenweise nach 1 Minute Stehens im Wasserstoffstrom . . . . .		2.55
V. Tropfenweise nach 2 Minuten Stehens im Wasserstoffstrom . . . . .		1.45
VI. Tropfenweise nach 3 Minuten Stehens im Wasserstoffstrom . . . . .		0.53

Auf die Diffusion und somit auch auf das Resultat hat natürlich auch Grösse und Form des Gefässes, in dem die Titration vorgenommen wird, Einfluss. Je 50 ccm Wasser mit 10 ccm Indigocarminlösung versetzt gaben so als Mittel von 5 Versuchen mit einer, von 2 Versuchen mit einer anderen, stärkeren Hyposulfitlösung:

	Enges Gefäss, rasch titrirt	Weites Gefäss, titrirt		
		rasch	nach 1 Min.	nach 2 Min.
I.	13.56	9.95	4.25	3.02
II.	10.75	7.25	3.7	2.0

Die später anzugebende Methode zeigte bei I dagegen 16.6, bei II 13.0, während nach Austreibung des absorbirten Sauerstoffs durch

<sup>1)</sup> The Analyst 1885, 10, 156; Sutton, Volumetric Analysis 5<sup>th</sup> Edition.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ., Trans., 1886, 49, 751.

einen Wasserstoffstrom noch 2.7 im ersten, 1.9 im zweiten Falle für den in der blauen Indigocarminlösung gebundenen Sauerstoff gefunden wurden. Entspricht also 13.9 bei I, 11.1 bei II dem gelösten Sauerstoff, so wurden zum Schlusse 13.58 resp. 11 ccm Hyposulfit zu wenig verbraucht, was einen Verlust von 97 und 99 pCt. Sauerstoff bedeutet.

Wiederkehr der blauen Farbe. Die Diffusion giebt auch die Erklärung für die beinahe augenblickliche Wiederkehr der blauen Farbe, nachdem sie durch das Hyposulfit zerstört worden. Der absorbirte Sauerstoff unterliegt einem 3fachen Vorgange: Portion I oxydirt unter Blaufärbung den reducirten Indigo, Portion II bleibt gelöst und bindet sich mit dem Hyposulfit während der Titration, Portion III, der Rest, diffundirt in den Wasserstoff. Wenn nun genügend Hyposulfit zur Bildung des ersten Gelb hinzugefügt worden ist, so beginnt die reducirte Flüssigkeit den diffundirten Sauerstoff wieder zu absorbiren unter Bildung der blauen Verbindung. Ist in Flüssigkeit und Atmosphäre kein Sauerstoff, so tritt auch keine Wiederkehr der Blaufärbung ein; in den später angegebenen, neuen Apparaten, die dies ausschlossen, ergaben sich mit Wasser, das den ganzen Sauerstoff durch Diffusion verloren hatte:

Wasser	Indigocarmin	Summe	Verlangte Hyposulfitlösung	
0 ccm	50 ccm	50 ccm	11.6 ccm	
25 »	25 »	50 »	5.8 = $\frac{1}{2}$	} von 11.6 ccm
40 »	10 »	50 »	2.35 = $\frac{1}{5}$	
45 »	5 »	50 »	1.30 = $\frac{1}{10}$	

Leitet man aber völlig sauerstofffreien Wasserstoff durch luftbeladenes Wasser und dann auf die Oberfläche einer durch Natriumhyposulfit entfärbten Indigocarminlösung, welche aus ihrer Flasche durch ein zum Boden gehendes Rohr hinausgepresst werden kann, so zeigt sich die blaue Farbe alsbald an der Oberfläche; sie wird also vom überströmenden Gas, nicht, wie Schützenberger und Dupré annehmen, durch eine Reaction in der Flüssigkeit hervorgerufen.

Einfluss der Quantität des Indigocarmins. Nur bei Anwendung grösserer Mengen Indigolösung hatte Schützenberger die ganze Menge gelösten Sauerstoffs bestimmen können; bei kleineren ergab sich nur die Hälfte Gas. Seine Erklärung, dass ein Theil des Sauerstoffs vom Natriumhyposulfit als Hydroxyl gebunden und allmählich wieder frei werde, während die Oxydation des reducirten Indigo keine solche Hydroxylverbindung veranlasse, ist zu ersetzen durch die, dass in genügender Menge vorhandener Indigo so schnell oxydirt wird, dass die Diffusion dadurch beeinträchtigt wird. Eine so grosse Menge Indigo macht aber durch die Gegenwart eines Ueberschusses gelber Verbindung die Endreaction unsicher.

Das Verhältniss 1:1, wie es Schützenberger, Dupré und auch wir fanden, zwischen dem ersten Volum Natriumhyposulfit das die Entfärbung hervorruft, und dem zweiten, das zur Erzeugung des permanenten Gelb erforderlich ist, hängt von der Gefässgestalt ab; Ramsay und Williams, die das Verhältniss 3:2 angeben, verwandten engere Gefässe.

**Neue Methode.** Nach diesen Erfahrungen musste eine neue Methode also die Bedingungen erfüllen: 1) Das luftbeladene Wasser darf keinen Augenblick seinen Sauerstoff an eine Wasserstoffatmosphäre abgeben können; 2) die Gase über der Flüssigkeit müssen absolut frei von Sauerstoff, die Apparate ganz luftdicht sein; 3) beim ersten Füllen des Gefässes mit Wasser muss das vorher in ihm vorhandene sauerstoffhaltige Gas ganz ausgetrieben werden.

Der Apparat bestand daher:

1) aus einem Gefäss zur continuirlichen Erzeugung des Wasserstoffs, der zweimal mit Kalilauge gewaschen wurde, sowie in zwei Thürmen mit Glasperlen, getränkt mit Kalipyrogallat, welches durch Wasserstoffdruck aus Gefässen unter den Thürmen frisch zu den Glasperlen emporgedrückt werden konnte;

2) aus einem 200 ccm-Gefäss, verschlossen durch einen Stopfen, durch den 3 Büretten für Indigolösung, Hyposulfit und die Wasserprobe, sowie Ein- und Auslassrohr für den Wasserstoff eingeführt waren und das einen Abfluss für die titrirte Flüssigkeit hatte.

Gabelungen in der Wasserstoffzuleitung gestatteten durch Wasserstoffdruck die Büretten mit den entsprechenden Flüssigkeiten zu füllen, die in ihren Standflaschen ebenfalls in Wasserstoffatmosphäre aufgehoben wurden; Leitungen und Hähne waren möglichst aus Glas.

Reiner Wasserstoff strömte fortwährend zur Hyposulfitstandflasche, zur Hyposulfitbürette und zur Titrirflasche.

Zur Operation werden 20 ccm der Wasserprobe und etwa 3 ccm Indigolösung in die Titrirflasche gelassen; ein mässiger Wasserstoffstrom, den man aus seiner Oeffnung 3 Minuten durch die blaugefärbte Flüssigkeit gehen lässt, befreit Wasser und Gas darüber von Sauerstoff. Dann setzt man Hyposulfit bis zur Gelbfärbung hinzu und weiter etwa so viel, als zur Bindung des gelösten Sauerstoffs im zu untersuchenden Wasser nöthig ist, ca. 10 ccm. Von der Wasserprobe lässt man nun 50—100 ccm durch eine Capillarröhre unter der Flüssigkeitsoberfläche einströmen, wobei die Flüssigkeit in steter Bewegung zu halten ist. Eine weitere geringe Zugabe von Hyposulfit entfärbt dann das Blau; das Volum des verbrauchten Wassers und die gesammte Hyposulfitmenge minus der ersten Zugabe liefern die nötigen Daten.

**Einstellung der Hyposulfitlösung.** — Gasvolumbestimmung der im destillirten Wasser absorbirten Luft. Um die

Hyposulfidlösung einzustellen, mussten zuerst genaue Zahlen für den Sauerstoffgehalt von destillirtem, luftgesättigtem Wasser erhalten werden.

Ein grosser Siedekolben stand einerseits mit einem tieferliegenden Wasserreservoir, andererseits mit einem cylinderförmigen Gefäss in Verbindung, aus dem ein Rohr zu einer Luftpumpe, ein anderes zu drei weiteren cylinderförmigen, unter einander verbundenen Gefässen führte. Von diesen waren das erste und das letzte an ihrem unteren Ende wieder mit einer Quecksilberpumpe, das letzte ausserdem durch ein langes Entbindungsrohr unter Quecksilber mit einem Eudiometer verbunden. Der Apparat war ganz aus Glas mit Ausnahme von 2 dicken Kautschukverbindungen, die durch Glaseimer mit Wasser geschützt waren. Endlich war zwischen den 3 cylinderförmigen Gefässen und der Quecksilberpumpe noch eine Luftfalle eingeschaltet, bestehend aus einer mit Quecksilber gefüllten Flasche, in die bis zum Boden reichende Röhren zum Ein- und Abfluss des Quecksilbers mündeten.

Durch Sieden von etwa 200 ccm destillirtem Wasser im Kolben wurde dann mit Hülfe der Pumpe der Apparat leicht luftfrei erhalten; hierauf liess man durch ein Steigrohr 1—2 L Wasser aus dem Reservoir in den Kolben ein, so dass dieses bei niedrigem Sieden in dem Vacuum sehr rasch sein gesamtes Gas abgab, welches durch die Pumpe leicht im Eudiometer zu sammeln war. Das Gas wurde in einer Art Frankland'schen Gasapparates gemessen: die U-förmige, unten mit einem Quecksilberreservoir in Verbindung stehende Röhre war in der Mitte des zur Aufnahme der Gase bestimmten Schenkels verjüngt, so dass die Ablesung auf's Genaueste durchgeführt werden konnte.

Die Mittelbestimmungen für luftgesättigtes destillirtes Wasser, erhalten durch Schütteln in 2 halbvollen Flaschen, mit 5—6 maligem Uebergiessen in einander, giebt folgende Tabelle:

Temp.	Versuchsanzahl	N	O	Gesamtgas	pCt. O
10°	5	15.47	7.87	23.34	33.74
15°	2	13.83	7.09	20.92	33.86
20°	4	12.76	6.44	19.90	33.55
25°	2	11.78	5.91	17.69	33.46

Hieraus lässt sich eine Tabelle der Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser im Intervall 5—30° von  $\frac{1}{2}$  zu  $\frac{1}{2}$  Grad berechnen. Die gefundenen Zahlen stehen Dittmar's <sup>1)</sup> Resultaten näher, als Bunsen's, so bei 15°:

<sup>1)</sup> Challenger, Reports, vol. i. Pt. I, pg. 160.

	O	N
Gefunden	7.09	13.83 pCt.
Dittmar	7.20	13.95 >
Bunsen	6.25	11.67 >

Nach den so erhaltenen Daten konnte die Hyposulfitlösung eingestellt werden; stellt man diese dann sofort auf Indigolösung genau ein, so kann letztere, die sich ganz constant hält, weiterhin umgekehrt zum Einstellen des Hyposulfits benutzt werden.

Als ganz unbrauchbarer Indicator erwies sich dagegen Ammoniak-kupfersulfatlösung, die theils wegen ihrer Alkalität, theils wohl, weil sie aus dem Hyposulfit neben dem Sulfat Sulfat bildet, stets zu niedrige Werthe gab.

Vergleichung der neuen Methode mit der Gasvolumenanalyse. Unsere volumetrische Methode wurde mit den absoluten Gasvolumen, die beim Sieden im Vacuum erhalten wurden, verglichen, und zwar wurden von den an verschiedenen Tagen gesammelten Wassern immer ungefähr 1700 ccm zur gasometrischen Analyse benutzt. Bei der Titrationsmethode giebt die Anzahl der Cubikcentimeter Sauerstoff die Formel

$$x = \frac{d \times hu \times Od}{u \times hd}$$

wo d und u Volumen des destillirten und des untersuchten Wassers, hd und hu die für beide verbrauchten Hyposulfitmengen und Od das Volum des im Liter destillirten Wassers gelösten Sauerstoffs bezeichnet.

#### London Tap Waters.

		I.	II.	III.	IV.	V.
Gas-analytisch	N	13.22	13.95	13.36	13.43	13.49
	CO <sub>2</sub>	7.98	9.29	6.70	7.35	8.11
	O	5.15	5.91	5.38	6.31	5.80
O volumetrisch		5.52	6.13	5.64	6.41	6.24

#### Thames at Richmond.

		I.	II.	III.	IV.
Gas-analytisch	N	17.14	16.74	13.75	13.11
	CO <sub>2</sub>	7.35	7.18	7.38	7.95
	O	8.37	8.00	5.24	6.06
O volumetrisch		8.95	8.98	5.87	6.13

#### Thames opposite Southern Sewage Outfall.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gas-analytisch	N	17.08	17.58	17.60	17.46	15.96	16.96
	CO <sub>2</sub>	14.00	15.29	15.77	14.51	26.18	15.13
	O	2.51	0.59	0.13	1.06	4.36	4.68
O volumetrisch		3.01	0.99	0.34	1.65	5.18	5.94

Das Mittel der Unterschiede des Sauerstoffes, bestimmt nach den beiden Methoden, beträgt bei den 3 Wassersorten 0.28 ccm, 0.56 ccm, 0.63 ccm Sauerstoff auf den Liter Wasser, im Durchschnitt also nur 0.5.

Einfluss von Säure und Alkali. Die Methode ist für reines wie unreines Wasser, sogar für Brackwasser zu benutzen. Soda beeinflusst sie nicht, Säuren dagegen (Schwefelsäure, Oxalsäure) lassen den Sauerstoffgehalt sofort viel zu gering, Ammoniak ihn umgekehrt viel zu hoch erscheinen. 100 ccm reines Wasser gaben 28.6, mit  $\frac{1}{1000}$  Theil Schwefelsäure versetzt dagegen im Mittel 17.3, mit  $\frac{1}{1000}$  Theil Ammoniak 35.8.

Empfindlichkeit der Reaction. Der Farbenumschlag des Indigocarmins ist die feinste Probe auf freien Sauerstoff, die wir besitzen; in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt behält die gelbe Flüssigkeit tagelang die Fähigkeit sich an der Luft zu bläuen. Eigenthümlicher Weise erblasst die blaue Verbindung aber allmählich und wird wieder gelb, was wohl der Gegenwart von Sulfit zuzuschreiben ist; denn ein hineingeworfener Krystall von Natriumsulfit hat dieselbe Wirkung.

Um die Empfindlichkeit der Reaction zu zeigen, liess man eine entfärbte Lösung von 100 ccm Wasser mit 3 ccm Indigocarmin mittelst Wasserstoffs aus einem Gefäss hinauspressen, und zwar durch ein zum Boden reichendes Glasrohr, an das sich erst ein Stück Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn, dann ein zweites Glasrohr und endlich ein Abflussschlauch anschloss; nach wenigen Sekunden unterbrach man den Ausfluss durch Schliessen des Quetschhahnes. Liess man dann nach 5 Minuten, ja nur nach einer Minute, die Flüssigkeit langsam wieder ausfliessen, so zeigte sich die vorher im Kautschukschlauch der Diffusion des Sauerstoffs aus der Luft ausgesetzte Flüssigkeitsschicht nun im zweiten Glasrohr blau gefärbt.

Die praktische Bedeutung des Experiments war natürlich für den angegebenen Titrirapparat, die Zuleitung des Hyposulfits nur durch eine Glasröhre zu bewerkstelligen und Kautschukschläuche möglichst zu entfernen.

London, im August 1889.

---