

# Copyright ©

---

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

# Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung im Meerwasser

## 1. Teil<sup>1)</sup>

Von KLAUS GRASSHOFF

**Zusammenfassung:** Durch zweckmäßig angesetzte Experimente wurden die systematischen Fehler der chemischen Sauerstoffbestimmung in Meerwasser nach der WINKLER-Methode aufgedeckt und die Fehler der einzelnen Schritte quantitativ erfaßt. Dadurch kann der systematische Fehler bei der jeweils angewandten Modifikation abgeschätzt werden. Es werden die Möglichkeiten zur automatischen Titration bei der Sauerstoffbestimmung untersucht und ein Verfahren zur „dead-stop“-Titration beschrieben. Die Standardabweichung der automatischen Methode ist  $\pm 0,03$  ml  $O_2/l$  bei Verwendung von 50 ml-Flaschen zur Probenahme. Die Methode ist schnell und genau.

**Investigations on the Determination of Soluble Oxygen in Sea Water. (Summary) part 1<sup>2)</sup>.** The systematic errors of the chemical determination of oxygen in sea water by the WINKLER method are pointed out by experiments and determined quantitatively. By this it is possible to estimate the systematic error of the modifications applied in praxis. The possibilities of automatic titration in the WINKLER determination are investigated. A rapid and accurate method for automatic "dead stop" titration is described. If 50 ml sampling bottles are taken the standard deviation is  $\pm 0,03$  ml  $O_2/l$ .

## Einleitung

Die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung von in Meerwasser gelöstem Sauerstoff ist das von WINKLER (1888) zum ersten Male beschriebene Verfahren. Hierbei wird in einem abgeschlossenen System in alkalischem Medium Mangan(II)hydroxid durch den gelösten Sauerstoff zu Mangan(IV)hydroxid oxidiert, welches dann nach Ansäuern Jodid zu Jod oxidiert und selbst zu Mangan(II) reduziert wird. Das proportionale der ursprünglich vorliegenden Menge ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titriert. Das in seiner Ausführung vielfach modifizierte Verfahren (ALSTERBERG (1926), WINKLER (1931), OHLE (1936), KALLE (1939), THOMPSON und ROBINSON (1939), JACOBSEN, ROBINSON und THOMPSON (1950), LIEBKNECHT, TÖDT und KAHAN (1953)) ist bis heute noch nicht durch eine gleichwertige Sauerstoffbestimmungsmethode, die meereschemischen Anforderungen genügt, ersetzt worden.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, die systematischen Fehler, die während der einzelnen Schritte der Sauerstoffbestimmung nach der Winklermethode auftreten können, durch entsprechend angesetzte Experimente aufzudecken und quantitativ zu erfassen, da die in den veröffentlichten Vorschriften angegebene Fehlerbreite nur die Reproduzierbarkeit, nicht aber den eigentlichen Fehler angibt. Es soll weiter dadurch festgestellt werden, ob und wann eine chemische Eichung nach der Winklermethode in anderen chemischen oder physikalischen Verfahren zur Sauerstoffbestimmung begrenzend für die Genauigkeit sein kann.

Im zweiten Abschnitt werden die Möglichkeiten zur Automatisierung der Titration des ausgeschiedenen, als Dijodjodidkomplex vorliegenden Jods untersucht, um subjektive Fehler bei Reihenbestimmungen weitgehend auszuschließen.

Da in vielen Fällen die Menge des für die Sauerstoffbestimmung zur Verfügung stehenden Wassers klein gehalten werden muß, wurde das Probenvolumen auf etwa 50 ml beschränkt. Bei den Untersuchungen wurde davon ausgegangen, daß die Seewasserproben in 50 ml Steilbrustflaschen mit

<sup>1)</sup> Im 2. Teil wird über die elektrochemische Bestimmung von Sauerstoff berichtet. Der Beitrag erscheint in einem der folgenden Hefte dieser Zeitschrift.

<sup>2)</sup> Part 2 deals with electrochemical determination of oxygen.

Normalschliff und weitem Hals aus Jenaer Glas abgefüllt werden, deren Inhalt durch Auswiegen mit destilliertem Wasser bei 20,0° C auf  $\pm 0,01$  g genau bestimmt wurde.

Apparatur und Reagenzien:

Zur Titration wurden durch Auswiegen geeichte Motorkolbenbüretten der Firma Metrohm verwendet. Sofern eine genaue Dosierung der Reagenzienzugabe erforderlich war, wurden geeichte Meßkolben und Pipetten angewandt. Die automatische Titration wurde mit dem Gerät der Firma Beckman und einem selbst hergestellten Zusatzgerät (s. Abb. 1) ausgeführt. Die pH-Messung wurde mit dem großen pH-Meter der Firma Knick ausgeführt.

Alle verwendeten Lösungen wurden mit ausgekochtem destilliertem Wasser und p. a. Reagenzien der Firma Merck angesetzt und in braunen Glasflaschen aufbewahrt. Der Reagenzienblindwert wurde durch steigende Zugabe der Reagenzlösungen zu Wasserproben bestimmt und im Mittel dafür in Übereinstimmung mit OHLE (1953) 0,12 mg  $O_2/l$  gefunden. Die Versuche wurden mit Atlantikwasser von 35,4‰ S ausgeführt, das je nach Bedarf teilweise mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit wurde. Als Vergleich dienten bei allen Versuchsreihen nach der Vorschrift von KALLE (1939) vorbereitete Proben. Der Faktor der Thiosulfatlösung wurde nach der Jodatmethode eingestellt (vgl. BARNES (1959)). Bei der Titration wurde auf gute Beleuchtung geachtet, da die Erkennbarkeit des Umschlagspunktes des Stärkeindicators außerordentlich von der Beleuchtung abhängig ist. Alle Proben wurden mit einem Synchronmotor gerührt.

Der Einfluß von folgenden Faktoren bei der Sauerstoffbestimmung nach der Winklerschen Methode wurde untersucht<sup>1)</sup>:

1. Eindiffundieren von Luftsauerstoff nach der Probennahme.
2. Fehlermöglichkeiten beim Fixieren des gelösten Sauerstoffes durch Bindung als Mangan(IV)hydroxid.
3. Einfluß der Schüttelzeit.
4. Einfluß von Temperaturschwankungen nach der Probennahme.
5. Einfluß einer Lagerung der verschlossenen Probe vor der Fixierung, als fixierte und als angesäuerte Probe.
6. Einfluß der verwendeten Säure und des nach dem Ansäuern resultierenden pH.
7. Einfluß der nach dem Ansäuern auftretenden Jodverluste.
8. Einfluß des Luftsauerstoffes nach dem Ansäuern der Probe.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden kurz diskutiert.

Zu Beginn der Untersuchungen über den Einfluß der genannten Faktoren wurde die Reproduzierbarkeit und die Standardabweichung der Vergleichsmethode nach KALLE bestimmt. 10 gut durchmischte mit Sauerstoff gesättigte Wasserproben wurden schnell nacheinander in die 50 ml Flaschen abgefüllt und nach der Vorschrift behandelt.

Dabei ergab sich eine Standardabweichung  $s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}}$  von  $\pm 0,04$  ml  $O_2/l$  oder  $\pm 0,62\%$  vom Mittelwert. Die maximale Abweichung vom Mittelwert betrug  $\pm 0,05_8$  ml  $O_2/l$  oder  $\pm 1,0\%$ . Diese Werte wurden auch später bei Wiederholungen nicht unterboten, so daß sie als Optimalwerte gelten müssen. (Der ausführende Laborant hatte große Erfahrung bei Sauerstoffbestimmungen.)

Zu 1.

Durch Einleiten von Stickstoff wurde die Sauerstoffkonzentration in der Wasserprobe auf etwa 25% des Sättigungswertes herabgesetzt. Nach dem Abfüllen wurden 5 Flaschen 10 Min. offen stehen gelassen, ehe der gelöste Sauerstoff fixiert wurde. Folgende Werte wurden erhalten:

<sup>1)</sup> Eine ordnungsgemäße Abfüllung der Proben wurde stets vorausgesetzt.

Vergleichsproben: (n = 5)<sup>1</sup> 1,39 ± 0,03 ml O<sub>2</sub>/l

Versuchsprouben: (n = 5) 1,46 ± 0,04 ml O<sub>2</sub>/l

Die Werte zeigen, daß der Luftsauerstoff, der eventuell beim Öffnen der Probenflaschen zur Zugabe von Reagenzien in das Wasser eindiffundiert, zu vernachlässigen ist bzw. durch Einsetzen des Stopfens wieder hinausgedrückt wird. Eine 10-minütige Öffnung der Flasche verursacht nur eine Erhöhung von etwa 4% bei 25%iger Sauerstoffsättigung.

Zu 2.

5 mit Sauerstoff gesättigte Wasserproben wurden normal abgefüllt. Die anschließende Reagenzienzugabe geschah so, daß bereits weit oben in der Flasche eine Vermischung der Reagenzien untereinander und mit dem Wasser stattfand. Anschließend wurden die Proben normal weiterbehandelt.

Vergleichsproben: (n = 5) 5,73 ± 0,05 ml O<sub>2</sub>/l

Versuchsprouben: (n = 5) 5,75 ± 0,06 ml O<sub>2</sub>/l

Der ermittelte Sauerstoffgehalt wird durch unsauberes Fixieren nur unwesentlich beeinflußt, die Streuung wird wenig erhöht. Die Versuchsprouben setzten jedoch wesentlich schlechter ab, als die Vergleichsprouben.

Zu 3.

Die Bindung des gelösten Sauerstoffes ist eine heterogene Reaktion. Es war zu erwarten, daß die Schüttelzeit, und damit die Dispersion des Mangan (II) hydroxids, einen Einfluß auf die Menge des gefundenen Sauerstoffes hat. Da die Verteilung der zugesetzten Reagenzien in einer blasenfrei gefüllten Flasche erfolgt, muß ruckartig geschüttelt werden. Um überhaupt eine Verteilung zu erlangen, ist eine minimale Schüttelzeit von etwa 10 sec. erforderlich. Es wurden je 5 Proben verschieden lange möglichst gleichartig geschüttelt. Das Ergebnis ist in der Tabelle zusammengestellt:

Schüttelzeit:	10''	ml O <sub>2</sub> /l gef.:	5,39 ± 0,07
	1'		5,42 ± 0,01
	3'		5,44 ± 0,04
	5'		5,42 ± 0,02

Es zeigt sich eine geringfügige systematische Erhöhung des gefundenen Sauerstoffgehaltes durch Übergang zu längerem Schütteln. Eine längere Schüttelzeit als 1 Min. ist dagegen nicht erforderlich. Entscheidend wird jedoch die Abweichung der Einzelproben vom Mittelwert beeinflußt. Die Absetzgeschwindigkeit wird im Gegensatz zu den Aussagen in der Originalarbeit von WINKLER nicht wesentlich von der Schüttelzeit beeinflußt.

Zu 4.

Von OHLE (1953) wurde bereits die Frage diskutiert, inwieweit eine Temperaturänderung nach der Probennahme sich auf den gefundenen Sauerstoffgehalt auswirken kann. Unter den normalen Verhältnissen im Bordbetrieb werden sich starke Temperaturschwankungen nicht vermeiden lassen. In der Regel wird die Temperatur der Wasserprobe nach dem Aufholen niedriger sein als die Raumtemperatur des Labors. Es wurde von uns untersucht, welcher Einfluß eine Temperaturerhöhung und -erniedrigung nach der Probennahme hat.

<sup>1</sup>) n = Anzahl der Einzelbestimmungen.

Dabei wurde zunächst das Volumen von zwei willkürlich gewählten Flaschen durch Füllen und Auswägen mit destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Auswaage wurde auf  $\pm 0,01$  g genau vorgenommen. Der Versuch ergab, daß die Volumenänderung der Wasserprobe weitgehend von der parallel verlaufenden Volumenänderung der Probenflaschen aufgefangen wird. Der größte Volumenunterschied zwischen dem Volumen bei  $20^{\circ}\text{C}$  und dem Volumen bei  $3,2^{\circ}\text{C}$  betrug  $0,06$  ml oder  $0,1\%$  des Gesamtvolumens. Dieser Fehler liegt damit weit unter der Standardabweichung der Gesamtanalyse.

In der Praxis wird jedoch bei Abkühlen einer verschlossenen Probe eine Luftblase in die Flasche gesogen. Dies ist nach den oben beschriebenen Versuchen nicht zu erwarten und sicher darauf zurückzuführen, daß sich die Hülse des Schliffstopfens beim Abkühlen zusammenzieht und den Stopfen etwas nach außen drängt. Da der Stopfen nicht gefettet werden kann, wird das Vakuum unter dem Stopfen durch Eindringen von Luft ausgeglichen. Die von  $22^{\circ}\text{C}$  auf  $2^{\circ}\text{C}$  nach dem Abfüllen abgekühlte teilweise entlüftete Probenserie enthielt vor dem Ansäuern in jeder Flasche eine kirschkernegroße Luftblase. Der gefundene Sauerstoffgehalt war im Vergleich zur normal behandelten Serie höher.

Vergleichsproben: (n = 5)  $3,10 \pm 0,02$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$

Versuchsproben: (n = 5)  $3,21 \pm 0,02$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$

Der Unterschied zur normal behandelten Probe beträgt also im Mittel  $+ 3,5\%$ . Wird die Probe nach dem Verschließen erwärmt, so wird etwas Wasser aus der Flasche gepreßt. Geschieht das nach teilweisem Absetzen der fixierten Probe, so wird nur sauerstoffreies Wasser hinausgedrückt. Der bestimmte Sauerstoffgehalt wird dadurch nicht beeinflußt, wie Versuche bestätigten. Wird die Wasserprobe jedoch vor dem Fixieren erwärmt, so wird weniger Sauerstoff gefunden als in einer kalt aufgearbeiteten Probenserie.

Vergleichsproben: (n = 5)  $4,26 \pm 0,02$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$  (kalt aufgearb.)  
 $t_2 = 10^{\circ}\text{C}$

Versuchsproben: (n = 5)  $4,21 \pm 0,03$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$   
 $t_1 - t_2 = 10^{\circ}\text{C}$

Natürlich kann beim Erwärmen einer ursprünglich gesättigten Probe im unfixierten Zustand ein erheblicher Sauerstoffverlust auftreten, wie man aus den entsprechenden Tabellen (vergl. TRUESDALE (1957)) ersehen kann.

Zu 5.

Nicht immer ist es in der Praxis möglich, die aufgeholten Proben sogleich nach dem Abfüllen in die Probenflaschen und dem Fixieren weiter aufzuarbeiten. Es ist daher von Interesse, ob eine Lagerung der Probe nach dem Fixieren oder nach dem Ansäuern günstiger ist. Aus dem unter 4. gesagten geht hervor, daß durch Erwärmen der Probe etwas der Lösung aus der Flasche gedrückt wird. Bei einer Erwärmung nach dem Ansäuern würde das einen Jod- und damit Sauerstoffverlust bedeuten. Ein entsprechend angesetzter Versuch ergab folgendes Resultat: (Die Lagerung erfolgte bei Zimmertemperatur mit geringen Schwankungen.)

Vergleichsproben: (n = 5) a)  $1,75 \pm 0,02$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$

b)  $5,35 \pm 0,04$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$

Versuchsproben: (n = 5) 24 h a)  $1,76 \pm 0,04$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$

(fixiert) 64 h b)  $5,37 \pm 0,05$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$

Versuchsproben: (n = 5) 24 h a)  $1,68 \pm 0,02$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$

(angesäuert) 64 h b)  $5,30 \pm 0,03$  ml  $\text{O}_2/\text{l}$

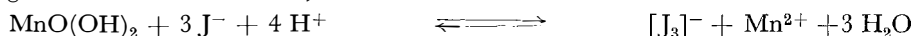
Die Versuchsergebnisse bestätigen die Vermutung, daß durch Lagerung der angesäuerten Probe Jodverluste auftreten. Eine Lagerung im fixierten Zustand bewirkt selbst über einen Zeitraum von 64 Stunden keine Veränderung des gefundenen Sauerstoffgehaltes des Probenwassers. Es ist gleichgültig, ob die Wasserprobe vorher gesättigt oder teilweise vom gelösten Sauerstoff befreit ist.

Zu 6.

Um durch Versuche nachzuweisen, ob und welchen Einfluß die bei den verschiedenen vorgeschlagenen Modifikationen der WINKLERSchen Sauerstoffbestimmung angewendete Säure hat, wurden je 5 Proben mit 1 ml konzentrierte Salzsäure, 1 ml Schwefelsäure 1 : 1 sowie 1 ml 50%iger Phosphorsäure angesäuert, sonst aber gleich behandelt. Als Vergleich dienten wieder nach der Vorschrift von KALLE vorbereitete Proben.

Vergleichsproben: 5,50 ± 0,03; 5,52 ± 0,01; 5,53 ± 0,02 ml O<sub>2</sub>/l  
 Versuchsproben:       HCl           H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>       H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>  
                           5,53 ± 0,02; 5,54 ± 0,05; 5,53 ± 0,03 ml O<sub>2</sub>/l

Es ist somit erwiesen, daß bei Verwendung der angegebenen Mengen der verschiedenen Säuren kein Unterschied zwischen den einzelnen Probenserien besteht. Dieses Ergebnis ist auch zu erwarten, wenn die Reaktion



quantitativ verläuft. Diese Forderung wird erfüllt, wenn die Reaktionslösung ausreichend sauer ist. Ein Überschuß von Säure ist hingegen zu vermeiden, um bei der anschließenden Titration einen Zerfall von Thioschwefelsäure zu verhindern. Um festzustellen, welchen Einfluß die Konzentration der Wasserstoffionen auf den Verlauf der oben dargestellten Reaktion hat, wurden jeweils 5 Proben mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure versetzt und unter Schutzgasatmosphäre das resultierende p<sub>H</sub> kurz vor der Titration des ausgeschiedenen Jodes gemessen. Das Ergebnis der Versuchsreihe geht aus der Tabelle und der Abb. 2 hervor.

Vergleichsproben: p<sub>H</sub> 1,65   5,25 ml O<sub>2</sub>/l (KHSO<sub>4</sub>)  
 Versuchsproben:   p<sub>H</sub> 0,5   5,08 ml O<sub>2</sub>/l  
                           1,5   4,99 ml O<sub>2</sub>/l  
                           2,5   5,74 ml O<sub>2</sub>/l  
                           3,5   5,36 ml O<sub>2</sub>/l  
                           4,0   4,78 ml O<sub>2</sub>/l  
                           6,0   4,07 ml O<sub>2</sub>/l

Der Mehrverbrauch an Thiosulfatlösung bei den Proben zwischen p<sub>H</sub> 1,5 und 3,7 ist dadurch zu erklären, daß durch unvollständige und zu langsame Auflösung des Mangan(II)hydroxids Luftsauerstoff auf dieses einwirkt und dadurch mehr Jodid zu Jod oxidiert wird. Versuche ohne Schutzgasatmosphäre bei der pH-Bestimmung ergaben einen noch erhöhten Mehrverbrauch an Thiosulfat. Oberhalb pH 3,7 ist die oben angeführte Reaktion nicht mehr quantitativ, da nicht genug Wasserstoffionen zur Verfügung stehen.

Legende zu der nebenstehenden Abbildung (Tafel I)

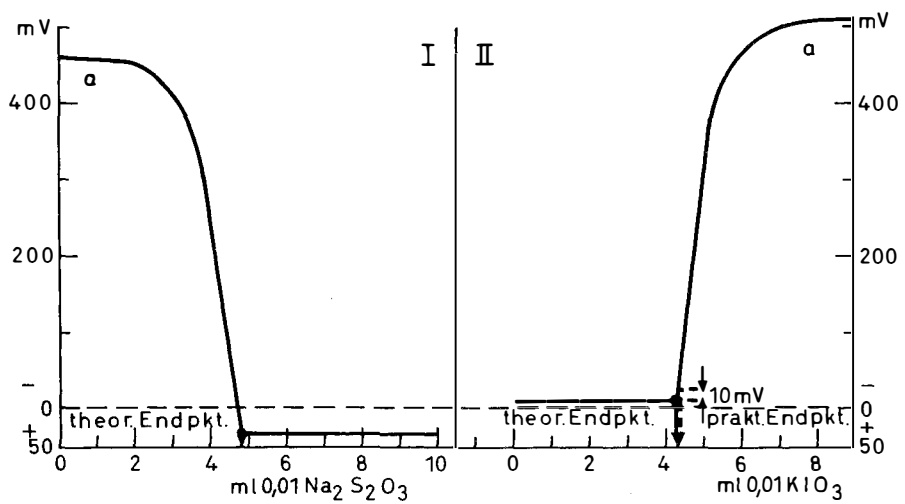
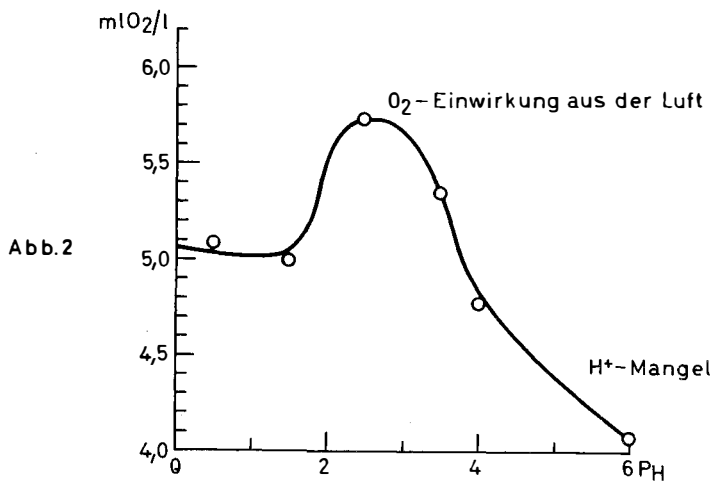
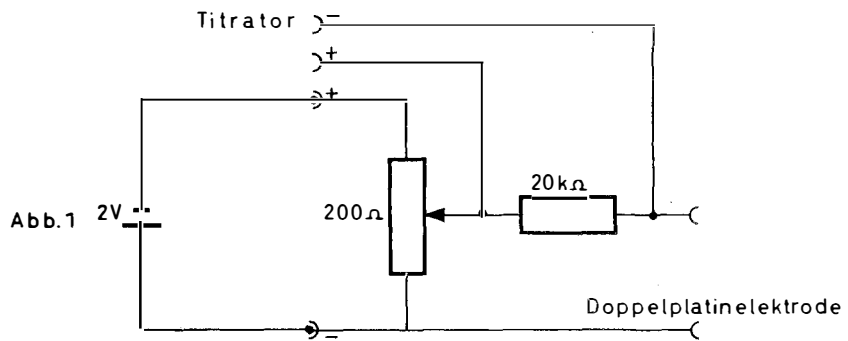
Abb. 1: Schaltskizze für das „dead stop“ Zusatzgerät.

Abb. 2: Titrierter Sauerstoff in Abhängigkeit vom p<sub>H</sub> der angesäuerten Probe.

Abb. 3: „dead stop“ Titrationskurven von Sauerstoffbestimmungen in Meerwasser

I: [J<sub>3</sub>]<sup>-</sup> mit Thiosulfat

II: überschüssiges Thiosulfat mit Jodat im Gegenwart von Jodid.



Tafel 1 (zu K. Grasshoff)

Zu 7.

Nach dem Ansäuern befindet sich in der Lösung eine der ursprünglichen Menge Sauerstoff proportionale Menge Jod, das zum Teil als Dijodjodid-Komplex gebunden ist. Zwischen dem Komplex und dem freien Jod besteht ein Gleichgewicht ( $p_K = 2,9$ ). Freies Jod ist außerordentlich flüchtig, auch wenn es in geringen Mengen vorliegt. So riechen angesäuerte Proben intensiv nach Jod. Die nach der Vorschrift nach der Oxidation noch vorliegende Menge Jod reicht nicht aus, um das Gleichgewicht weitgehend zur Seite des Komplexes zu verschieben. Dadurch treten beim Überführen der angesäuerten Probe aus der Flasche ins Titrationsgefäß und während der Titration Jodverluste auf. Dieser Verlust kann durch zusätzliche Zugabe von Jodid eingeschränkt werden, was folgende Versuchsreihe beweist, bei der die Proben vor der Titration 10 Min. offen im Titrationsgefäß stehen gelassen wurden und steigende Mengen Jodid enthielten.

Vergleichsproben: 0 g KI-Zusatz	5,53 ml O <sub>2</sub> /l
0,2	5,65
0,4	5,68
0,6	5,72
0,8	5,69
1,0	5,70

Ein Zusatz von 0,5 g KI zu den ursprünglich vorhandenen 0,06 g verhindert einen Verlust von Jod, der in 10 Min., wie der Versuch beweist, über 3% betragen kann. Nach der Zugabe von 0,5 g KI beträgt das Verhältnis Jodid zu Jod 1 : 70 gegen 1 : 5 ohne Zusatz.

Auch beim Übergießen der Probe ins Titrationsgefäß können Jodverluste auftreten, wie durch eine Versuchsreihe gezeigt werden konnte. Dabei wurden je 5 Proben mit gleichem Sauerstoffgehalt direkt in der Flasche, 5 Proben nach Zugabe von 0,5 g Kaliumjodid in der Flasche und 5 Proben nach Zugabe von 0,5 g Kaliumjodid überführt und im Titrationsgefäß mit Thiosulfatlösung titriert. Das Ergebnis ist im folgenden zusammengestellt.

ohne KI in der Flasche:	5,46 ml O <sub>2</sub> /l
mit KI in der Flasche:	5,53 ml O <sub>2</sub> /l
mit KI im Glas:	5,50 ml O <sub>2</sub> /l

Es zeigt sich, daß selbst durch Zugabe von Kaliumjodid die Jodverluste beim Überführen nicht ganz vermieden werden können. Ohne Zusatz treten Jodverluste selbst bei der Titration in der Probenflasche auf.

Zu 8.

Um nachzuweisen, daß Luftsauerstoff nach dem Ansäuern keine Oxidation von Jodid zu Jod bewirkt und dadurch ein höherer Sauerstoffgehalt der Probe vorgetauscht wird, wurde das Spülwasser zum quantitativen Überführen der Probe ins Titrationsgefäß durch Einleiten von Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit und die eigentliche Titration unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Vergleichsproben: (n = 10)	5,53 ± 0,04 ml O <sub>2</sub> /l
Versuchsproben: (n = 10)	5,52 ± 0,04 ml O <sub>2</sub> /l

Luftsauerstoff wirkt also nicht nach dem Ansäuern auf das Kaliumjodid ein.

Wie die beschriebenen Versuche zeigen, ist eine absolute Bestimmung von in Meerwasser gelöstem Sauerstoff nicht möglich. Systematische Plusfehler können vor allem durch Abkühlen der Proben nach dem Fixieren, und zu geringes Ansäuern sowie durch



den Sauerstoffgehalt der Reagenzien auftreten. Minusfehler können hauptsächlich durch schlechte Dispersion des Mangan(II)hydroxids in der Probenlösung, Erwärmen der angesäuerten Proben in der Flasche, Jodverluste bei der Überführung sowie Jodverluste durch länger andauernde Titration verursacht werden. Die Minusfehler überwiegen im allgemeinen die Plusfehler. Durch Ansäuern mit Mineralsäure und erhöhte Konzentration des Kaliumjodides in der alkalischen Reagenzlösung kann der Plus- bzw. Minusfehler eingeschränkt werden. Da bei der Sauerstoffbestimmung in der Praxis an Bord jeweils verschiedene Bedingungen vorliegen, kann der absolute Fehler nicht mit einem Wert angegeben werden, ist aber durch Vergleich mit den beschriebenen Einzelversuchen abschätzbar.

Auf Grund der beschriebenen Versuche wurde von uns die WINKLER-Methode dahingehend modifiziert, daß zur Vermeidung von Jodverlusten die alkalische Jodidlösung nicht mit nur 12 g Kaliumjodid sondern mit 70 g Kaliumjodid auf 100 ml Wasser angesetzt wurde. Die Lösung ist gesättigt in Bezug auf Kaliumjodid. Weiter wurden 2 ml Schwefelsäure (1 : 1 Volumen) zum Ansäuern jeder Probe verwendet, um nach dem Ansäuern ein pH von etwa 1,0 in der Lösung zu erhalten.

Zum Vergleich wurden je 7 Bestimmungen einer fast gesättigten Wasserprobe nach der normalen Methode und 7 Bestimmungen mit der oben beschriebenen Veränderung durchgeführt. Das Ergebnis dieser Bestimmungen ist:

$$\text{alt: } 4,48 \pm 0,04 \text{ ml O}_2/\text{l} = \pm 0,9\%$$

$$\text{neu: } 4,54 \pm 0,03 \text{ ml O}_2/\text{l} = \pm 0,6\%$$

Erwartungsgemäß liegen die Sauerstoffwerte bei der verbesserten Vorschrift etwas höher. Außerdem ist die Fehlerbreite etwas kleiner.

#### Untersuchungen über die automatische Titration von in Meerwasser gelöstem Sauerstoff

Eine automatische Durchführung der Titration von Jod mit Thiosulfat hat vor der manuellen Titration und Indikation mit einem Farbindikator mehrere Vorteile: der Endpunkt ist unabhängig von subjektiver Erkennung. Ermüdung des Ausführenden, Beleuchtung des Arbeitsplatzes etc. spielen keine Rolle. Während der Titration kann bereits eine neue Probe vorbereitet werden.

Für den Einsatz eines automatischen Titrators für die genannte Reaktion kommen drei Verfahren in Frage: 1. eine potentiometrische Titration, 2. eine „dead-stop-Titration“ von Jod mit Thiosulfat und 3. eine Rücktitration auf „dead-stop“-Basis von überschüssigem Thiosulfat mit Kaliumjodatlösung.

Da bei der potentiometrischen Titration von Jod mit Thiosulfat die elektronenliefernde Reaktion irreversibel verläuft, stellt sich das Gleichgewicht an der Indikatorelektrode (blankes Platin) nur langsam ein. (PERLEY (1939), LAITINEN (1948), LINGANE (1958)). Da normalerweise bei der Sauerstoffbestimmung in Meerwasser in kurzer Folge eine große Anzahl von Proben analysiert werden müssen, ist eine möglichst schnelle Ausführung der Analyse von großer Bedeutung. Unsere Versuche haben ergeben, daß für eine gute Annäherung an den Endpunkt der Titration eine Titrationsdauer von mindestens 3 Minuten erforderlich ist, da bei schnellerer Reagenzzugabe durchweg übertitriert wird. Aus diesem Grund scheidet eine potentiometrische automatisierte Titration mit Indikation durch eine blanke Platinelektrode aus.

Die sogenannte „dead-stop-Titration“ (FOULK u. BAWDEN (1926)) gehört zu den polarometrischen Verfahren. Es werden zwei polarisierbare Platinelektroden mit ver-

hältnismäßig kleiner Oberfläche verwendet. Die Kathode wird im vorliegenden Fall durch die Reaktion  $[I_3]^- + 2 e^- \longrightarrow 3 I^-$  und die Anode durch die umgekehrte Reaktion depolarisiert. Bei Anlegen einer kleinen Spannung (ca. 100 mV) an das Elektrodenpaar fließt nur dann ein Strom, wenn sowohl Kathoden- als auch Anodenreaktion ablaufen können. Dies ist jedoch nur möglich, wenn nebeneinander  $[I_3]^-$  und  $I^-$  vorliegen. Das Reaktionspaar Thiosulfat/Tetrathionat ist irreversibel und kann nicht depolarisierend auf die Elektroden einwirken. Aus dem Gesagten geht hervor, daß beim Abnehmen der Jodkonzentration im Verlaufe der Titration ein anfänglich fließender Strom auf nahezu Null abfällt, wenn alles Jod zu Jodid reduziert, bei der Titration also der Endpunkt erreicht ist. (Praktisch wird trotzdem noch ein geringer Strom fließen, der durch Verunreinigungen verursacht wird.) Der Stromabfall ist proportional der Verminderung an Jod. Bei hoher Jodkonzentration zu Beginn der Titration wird die Höhe des Stromes durch den Diffusionsvorgang begrenzt (Teil a der Titrationskurve in der Abb. 3).

Wie Versuche mit Titrator und dem Zusatzgerät zur Umformung des Strom- in ein Spannungssignal ergeben haben, erreicht das Gerät mit höherer Reproduzierbarkeit den Endpunkt der Titration, wenn die Titrationskurve einen umgekehrten Verlauf, wie oben beschrieben, hat. Dies wird durch Rücktitration von überschüssigem Thiosulfat mit Kaliumjodatlösung erreicht. Das Jodat reagiert mit vorhandenem Jodid unter Konproportionierung. Entstandenes Jod wird vom überschüssigen Thiosulfat zu Jodid reduziert. Ist alles Thiosulfat verbraucht, wird Jod frei und die Kathode depolarisiert. Eine Folge davon ist ein Anstieg des Stromes. (s. a. Abb. 3.)

In Praxis wird bei der Vorbereitung der Probe wie bei der normalen Handtitration verfahren. In das Titrationsgefäß (100 ml Becherglas) wird 0,02 n Thiosulfatlösung vorgelegt, deren Menge sich nach der jeweils erwarteten maximalen Sauerstoffkonzentration richtet. Bei der Überführung der angesäuerten Probe wird das Jod sofort reduziert. Dadurch wird eine Verflüchtigung von Jod weitgehend eingeschränkt. Mit 0,01 n Kaliumjodatlösung wird danach das überschüssige Thiosulfat zurücktitriert. Den Arbeitspunkt des Titrators stellt man so ein, daß man zu Beginn der Titrationen bei abgeschaltetem Ventilkreis den Schalterpunkt aufsucht und dann das Potential etwa 10 mV positiver einstellt, so daß der Endpunkt etwas im aufsteigenden Ast der Titrationskurve liegt.

Den Betrag dieser geringen Übertitration kann man leicht dadurch ermitteln, daß man die Thiosulfatlösung mit Standard-Kaliumjodatlösung titriert und nach Abschalten des Indikationskreises die Lösung mit Thiosulfat wieder gegen Stärkeindikator zurücktitriert. Danach kann man wieder automatisch titrieren und die Operation mehrere Male wiederholen. Ist der Betrag der Übertitration einmal ermittelt, so ist seine Überprüfung nur von Zeit zu Zeit erforderlich.

Im folgenden sind die Ergebnisse einer Einstellung des Titrators sowie die von 9 parallelen Sauerstoffbestimmungen einer fast gesättigten Wasserprobe angegeben.

Sauerstoffbestimmung (Vorlage 5,914 ml 0,01 n Thiosulfat)

Verbrauch an 0,01 n $K_2J_2O_8$ korr.	Verbrauch an Thiosulfat 0,01 n	ml $O_2/l$
1,18 <sub>6</sub> ml	4,73 <sub>4</sub> ml	4,49
1,03 <sub>2</sub>	4,88 <sub>2</sub>	4,45
1,26 <sub>4</sub>	4,65 <sub>0</sub>	4,52
1,35 <sub>6</sub>	4,59 <sub>8</sub>	4,52
1,33 <sub>8</sub>	4,57 <sub>6</sub>	4,49
1,19 <sub>0</sub>	4,72 <sub>4</sub>	4,51
1,33 <sub>0</sub>	4,58 <sub>4</sub>	4,47
1,32 <sub>6</sub>	4,57 <sub>8</sub>	4,52
1,06 <sub>6</sub>	4,74 <sub>8</sub>	4,46
		4,49

Ergebnis:  $4,49 \pm 0,03$  ml  $O_2/l = \pm 0,06\%$

Vorlage: 4,00 ml ca. 0,01 n Thiosulfatlösung. Titration mit 5 ml Bürette in  $\frac{1}{100}$  ml Teilung.

Verbrauch an 0,01 n Kaliumjodatlösung bei der Einstellung: 4,01<sub>1</sub>, 4,01<sub>1</sub>, 4,01<sub>1</sub>, 4,00<sub>8</sub>, 4,01<sub>2</sub> ml.

Dieses Resultat zeigt die sehr gute Reproduzierbarkeit der automatischen „dead-stop“-Methode. Der Betrag der Übertitration wurde zu 0,14<sub>0</sub> ml 0,01 n Kaliumjodatlösung ermittelt.

Die beschriebene Methode zur automatischen Titration von Jod wurde unter schwierigen Verhältnissen an Bord erprobt und für voll geeignet gefunden. Die Titrationsgeschwindigkeit ist so groß, daß die Vorbereitung der Probe längere Zeit erfordert als die Titration selbst, so daß die von zwei Personen vorbereiteten Proben von einer Titrationseinrichtung ohne Zeitverlust bewältigt werden können. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Bestimmung entspricht der einer sehr sorgfältig ausgeführten Handtitration.

#### Literaturverzeichnis

ALSTERBERG, G. (1926): *Biochem. Z.* **170**, 33. — BARNES, H. (1959): *Apparatus and methods of oceanography I*, G. Allen & Unwin LTD, London, S. 180ff. — FOULK, C. W., BAWDEN, A. T. (1926), A new type of end-point in electrometric titration and its application to iodometry. *J. Amer. Soc.* **48**: 2045. — JACOBSEN, J. P., ROBINSON, R. J. u. THOMPSON, T. G. (1950): A review of the determination of dissolved oxygen in sea water by the Winkler method. *Assoc. Oceanogr. Publ. Scient.* **11**, 5. — KALLE, K. (1939): Einige Verbesserungen zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffes im Meerwasser. *Ann. Hydrogr. u. Marit. Meteorol.* **67**, 267. — LAITINEN, H., HIGUCHI, T., CZUHA, M. (1948): The potentiometric determination of oxygen. *J. Amer. Soc.* **70**, 561. — LIEBKNECHT, O., TÖDT, F. u. KAHAN, S. (1953): Sauerstoff, *Handb., Annl. Chem.* 6a<sub>2</sub> 3. Teil, 1ff. — LINGANE, J. J. (1958): *Electroanalytical chemistry*, S. 129ff. Intersc. Publ. Inc. N. Y. — OHLE, W. (1936): Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse II. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes. *Angew. Chem.* **49**, 778 — OHLE, W. (1953): Die chemische und elektrochemische Bestimmung des molekulargelösten Sauerstoffes der Binnengewässer. *Int. Vereinigung f. theor. u. angew. Limnol. Mitt.* **3**. — PERLEY, G. A. (1939): Determination of dissolved oxygen in aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **11**, 240. — THOMPSON, T. G. u. ROBINSON, R. J. (1939): Notes on the determination of dissolved oxygen in water. *J. Marine Res.* **2**, 1. — TRUESDALE, G. A. u. GAMESON, A. L. H. (1957): *Conseil Internat.*, **22**, 163, s. a. **21**, 263 (1956). — WINKLER, L. W. (1888): *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**. 2843, s. a. **22**, 1764 (1889). — WINKLER, L. W. (1926): *Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium*. — *Die chemische Analyse* — (W. Böttger). Verlag Ferd. Enke, Stuttgart.