

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 Urheberrechtlichsinhabers. 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.

Kleine Mitteilungen.

Über die Bestimmung der Titrationsalkalinität des Seewassers.

Von H. WATTENBERG und H. WITTIG.

(Meereskundliche Arbeiten der Universität Kiel, Nr. 58.)

Die Titrationsalkalinität, d. h. der Überschuß der Basen über die starken Säuren des Meerwassers hat in den letzten Jahren steigende Beachtung gefunden, sei es als Maß für den Gehalt an gelöstem Kalziumkarbonat, sei es zur Bestimmung der biologisch wirksamen Pufferkapazität des Seewassers, sei es als hydrographisches Hilfsmittel zur Kennzeichnung von Wasserarten verschiedener Herkunft oder schließlich als eine der beiden Meßgrößen (neben dem pH) zur rechnerischen Ermittlung des Kohlensäure-, Karbonat- und Bikarbonat-Gehalts des Wassers.

Neben der direkten Titration, als deren genauere Modifikation kürzlich die sogen. Pufferkapazität-Bestimmung eingeführt wurde, wird meistens die indirekte Titration wegen ihrer Bequemlichkeit und Genauigkeit als Verfahren zur Bestimmung der Alkalinität benutzt. Sie wird vielfach in der in einer früheren Arbeit [1] beschriebenen Form ausgeführt: 200 ccm Seewasser werden mit 10 ccm 0,1 n Salzsäure versetzt und unter Durchleiten eines CO₂-freien Luftstroms zum Kochen erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Säureüberschuß, ebenfalls unter Ausschluß der Luftkohlendensäure, mit 0,05n Barytlaug unter Benutzung eines Mischindikators aus Methylrot und Bromkresolgrün zurücktitriert.

Gelegentlich der in den letzten Jahren ausgeführten Alkalinitäts-Bestimmungen konnte dieses Verfahren erheblich vereinfacht werden, ohne an Genauigkeit einzubüßen. Angeregt durch die Vorschläge von G. GRANQUIST [2] und durch die kritischen Untersuchungen von STINA GRIPENBERG [3] wurde die indirekte Titration einer erneuten systematischen Prüfung unterzogen, über die im folgenden berichtet sei.

Über die zur Titration benötigte Menge Seewasser.

Wegen des beschränkten Inhalts der Wasserschöpfer wird man bestrebt sein, die zur Alkalinitätsbestimmung erforderliche Wassermenge möglichst herabzusetzen. Die Genauigkeit der Bestimmung ist prinzipiell unabhängig von der vorgelegten Seewassermenge, wenn nur die Messung der Volumina von Seewasser, Säure und Lauge mit gleicher prozentischer Genauigkeit erfolgt. Das macht keine großen Schwierigkeiten, auch der Titrationsendpunkt läßt sich bis herab zu recht kleinen Mengen mit derselben Genauigkeit ermitteln. Aber selbst bei Verwendung der normalen makroanalytischen Pipetten und Büretten kann man ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit auf 50 ccm Seewasser herabgehen. Das bedeutet im Gegensatz zu der meist angewendeten vierfachen Menge eine erhebliche Ersparnis an Wasser und auch an Zeit, die für das Pipettieren und das Austreiben der Kohlensäure notwendig ist.

Wenn wir einen mittleren Fehler von $\pm 0,1-0,2\%$ zulassen, d. h. von $\pm 0,002$ bis $\pm 0,004$ Milliäquivalenten bei einer Alkalinität von 2,0, dann muß man bei Verwendung von 50 ccm Seewasser die überschüssige Säure mit 0,01 n Lauge auf $\pm 0,01-0,02$ ccm genau zurücktitrieren. Das ist bei guter Beleuchtung (diffuses Tageslicht oder Tageslichtlampe) und bei Benutzung eines scharf umschlagenden Indikators bei einiger Übung zu erreichen.

Normallösungen.

Barytlauge ist zwar leicht kohlenstofffrei herzustellen, aber der im Seewasser entstehende Niederschlag von Bariumsulfat stört nicht nur das Erkennen des Indikatorumschlages, sondern er adsorbiert außerdem, wie ST. GRIPENBERG zeigte, Wasserstoffionen, so daß zu wenig Lauge verbraucht wird. Man wird daher zur Rücktitration eine 0,02 oder 0,01 n Natronlauge vorziehen, die man aus sog. Öllauge¹⁾ herstellen kann.

Bedeutend bequemer jedoch bereitet man sich eine kohlenstofffreie Lauge aus Kalziumhydroxyd. Dieses ist zwar wegen seiner geringen Löslichkeit nicht zur Herstellung der in der gewöhnlichen Maßanalyse verwendeten 0,1 normalen Lösungen zu gebrauchen, aber da seine gesättigte Lösung etwa 0,04 normal ist, kann es sehr gut zum Ansatz der für die Alkalinitätsbestimmung notwendigen 0,02 oder 0,01 n Laugen dienen. Man schüttelt in einer großen Flasche reinen gebrannten Kalk oder Kalziumhydroxyd (einige Gramm für jedes Liter) mit destilliertem Wasser öfters durch und läßt die trübe Lösung einige Tage bis zur Klärung stehen, ehe man sie in der üblichen Weise in die gegen die CO_2 der Luft geschützte Vorratsflasche abhebert. Durch Zusatz von CaCl_2 kann man die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ herabsetzen, so daß man eine ohne weitere Verdünnung brauchbare Lauge bekommt.

Im Gegensatz zur Barytlauge gibt die Kalklauge bei der Alkalinitätsbestimmung des Seewassers keine Spur eines Niederschlages wegen der größeren Löslichkeit des CaSO_4 .

Wahl des Indikators, Titrierfehler.

STINA GRIPENBERG [3] hat mit Recht darauf hingewiesen, daß man bei Benutzung eines unter $\text{pH} = 6$ oder über $\text{pH} = 8$ umschlagenden Indikators bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base einen Titrierfehler macht. Man verbraucht z. B. bei einem Indikator mit dem Umschlagspunkt 5,0 zu wenig Lauge, da ein Teil der Säure nicht neutralisiert wird. Ebenso würde man bei Verwendung von Phenolphthalein zuviel Lauge verbrauchen. Aber ein über $\text{pH} = 7$ umschlagender Indikator ist bei der Alkalinitätsbestimmung von vornherein unbrauchbar wegen der im Seewasser vorhandenen Borsäure.

Dieser Titrierfehler wird nicht etwa durch die mit dem gleichen Indikator erfolgende Einstellung der Lauge, bei der der gleiche Fehler gemacht wird, eliminiert, weil bei der Einstellung eine andere, meist viel größere Menge Säure titriert wird als bei der Alkalinitätsbestimmung, bei der nur der geringe Überschuß der vorgelegten Säure zurücktitriert wird. Es wird demnach ein verschiedener prozentischer Fehler

¹⁾ In der Öllauge (4 Teile NaOH und 5 Teile Wasser) ist Natriumkarbonat unlöslich, so daß die Lauge CO_2 -frei ist. Das Absitzen des Karbonats dauert oft sehr lange, so daß man unter CO_2 -Ausschluß durch ein Glassinterfilter filtrieren muß. Vgl. KOHLTHOFF: Die Maßanalyse, S. 80—81.

begangen. Man müßte schon zur Einstellung dieselbe Menge Säure verwenden, die bei der Alkalinitätsbestimmung zurücktitriert wird, um den Fehler auszuschalten. Das ist jedoch weniger zu empfehlen als das folgende Verfahren.

Der Titrierfehler läßt sich nämlich leicht dadurch ausschalten, daß man die Einstellung der Lauge einmal mit 10 ccm und einmal mit 20 ccm vornimmt. Man verbraucht dann in beiden Fällen um den gleichen Betrag zu wenig Lauge, wenn man z. B. den Mischindikator verwendet¹⁾.

Wenn für 10 ccm Säure a ccm Lauge zur genauen Neutralisation erforderlich sind, so werden also tatsächlich einmal $a-f$ ccm Lauge und das zweite Mal $2a-f$ ccm verbraucht, wenn f der Titrierfehler ist. Aus den beiden Einstellungen erhält man demnach sowohl den vom Titrierfehler befreiten „theoretischen“ Titer der Lauge, wie auch den Titrierfehler selbst. Ein Zahlenbeispiel ist weiter unten angeführt. Der so einmal bestimmte Titrierfehler wird dann bei jeder Titration addiert und die verbrauchte Laugenmenge mit Hilfe des theoretischen Titers berechnet. Der Titrierfehler ist naturgemäß um so kleiner, je kleiner das Volumen der Lösung ist, d. h. je weniger Seewasser man vorlegt.

Man kann auch, wie St. GRIPENBERG empfiehlt, durch die Wahl eines zwischen 6 und 7 umschlagenden Indikators den Titrierfehler auf ein verschwindendes Maß herabdrücken. Für dieses Gebiet haben wir im Bromkresolpurpur (Umschlag von gelb nach Purpur bei $\text{pH} = 6,6$) einen ausgezeichneten Indikator zur Verfügung. Bei der Wahl des Indikators ist jedoch noch der folgende Punkt zu beachten.

Ist Ausschluß der Luftkohlensäure notwendig?

Je näher man mit dem Umschlagspunkt des Indikators an den Neutralpunkt herangeht, desto stärker macht sich ein evtl. CO_2 -Gehalt der Lösung durch einen Mehrverbrauch an Lauge bemerkbar. Um festzustellen, wie sich die Luftkohlensäure unter den Bedingungen der Alkalinitätsbestimmung bemerkbar macht, wurden je 10 ccm Säure mit 100 ccm destilliertem Wasser in Weithalserlenmeyern mit etwa 0,02 n Lauge titriert. Nachdem die CO_2 ausgetrieben war, wurde einmal im CO_2 -freien Luftstrom, einmal im offenen Erlenmeyer titriert; es wurden verbraucht:

Indikator:	im CO_2 -fr. Luftstrom	im offenen Glas
Mischindikator	8,91 ccm	8,93 ccm
pH = 5,0	8,92 „	8,92 „
Methylrot	8,93 „	8,96 „
pH = 5,4	8,93 „	8,96 „
Bromkresolpurpur	8,96 „	9,02 „
pH = 6,6	8,95 „	9,01 „

¹⁾ Anm.: In den meisten Lehrbüchern der Maßanalyse und pH-Bestimmung wird die Bereitung einer 0,2%igen Lösung von Methylrot in 60%igem Alkohol angegeben, die auch zur Herstellung des Mischindikators verwendet werden soll. Diese Menge Methylrot löst sich jedoch nicht, man muß 96%igen Alkohol nehmen. Der Mischindikator besteht aus 1 Teil Methylrotlösung und 3 Teilen einer 0,1%igen Lösung von Bromkresolgrün in 96%igem Alkohol.

Aus diesen Versuchen folgt, daß man bei Verwendung des Mischindikators im offenen Kolben titrieren kann, daß man aber schon bei Methylrot, jedenfalls wenn man auf gelb titriert, die Kohlensäure ausschließen muß.

Nach Zusatz der Salzsäure zum Seewasser kann man nun die Kohlensäure entweder durch Kochen oder nach ST. GRIPENBERG durch CO₂-freie Luft in der Kälte austreiben. Unter Berücksichtigung der eben erwähnten Eigenschaften der Indikatoren wird man daher praktisch eine der folgenden beiden Arbeitsweisen bei der Alkalinitätsbestimmung wählen. Entweder man kocht kurz auf, läßt abkühlen und titriert ohne weitere Vorsichtsmaßregeln unter Verwendung des Mischindikators; oder man treibt die Kohlensäure durch halbstündiges Durchleiten CO₂-freier Luft aus und titriert auch unter Ausschluß der Luft-CO₂: dann kann man Bromkresolpurpur als Indikator nehmen. Bei Serienanalysen ist die erste Arbeitsweise nach unseren Erfahrungen schneller und bequemer. Sie sei daher noch einmal im Zusammenhange kurz dargestellt.

Arbeitsvorschrift.

100 ccm Seewasser werden in einem 300 ccm Weithalslerlenmeyer mit einem Überschuß von 0,02 n HCl versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wird unter der Wasserleitung abgekühlt, mit möglichst wenig Mischindikator versetzt und mit 0,02 n Ca(OH)₂ zurücktitriert. Man titriert am besten auf schwachgrün oder schwachrosa und sichert den genauen Endpunkt durch eine Vergleichspufferlösung, z. B. ein passendes Gemisch von 0,1 m Kaliumbiphtalat und 0,1 n NaOH. Bei der Einstellung der Lauge wird der Titrierfehler ermittelt, der an der verbrauchten Laugemenge als Korrektur anzubringen ist.

Wenn wenig Wasser zur Verfügung steht, kann man auf 50 ccm Seewasser herabgehen. Es ist dann eine feiner unterteilte Bürette oder eine verdünntere Lauge (0,01 n) zu verwenden.

Beispiel.

Einstellung, Bestimmung des Titrierfehlers und Alkalinitätsbestimmung in 100 ccm und 50 ccm Seewasser.

(Mischindikator, Vergleichslösung pH = 5,0.)

Einstellung der Lauge:

	0,02n HCl:	verbrauchte Lauge:
100 ccm dest. Wasser:	a) 10 ccm:	8,91 ccm 8,92 „
	b) 20 ccm:	17,85 „ 17,85 „
b—a = 10 ccm:		8,935 ccm
Titrierfehler:		8,935—8,915 = 0,02 ccm
Faktor der Lauge		= 10/8,935 = 1,119

	0,02n HCl:	verbrauchte Lauge:	
50 ccm dest. Wasser:	a) 10 ccm:	8,92 ccm	8,925 ccm
		8,93 „	
	b) 20 ccm:	17,86 „	17,855 „
		17,85 „	
	b—a = 10 ccm:	8,930 ccm	
	Titrierfehler:	8,930—8,925 = 0,005 ccm	
	Faktor der Lauge	= 10/8,930 = 1,120	

Alkalinitätsbestimmungen:

100 ccm Seewasser:	+ 20 ccm HCl:	6,87 ccm	} 6,875 ccm Lauge
		6,88 „	
	Titrierfehler:	0,02 „	
		<u>6,895 ccm × F = 7,71 ccm</u>	

Alkalinität = 2,458 Milliäquiv./Liter

50 ccm Seewasser:	+ 10 ccm HCl:	3,44 ccm	} 3,445 ccm Lauge
		3,45 „	
	Titrierfehler:	0,005 „	
		<u>3,450 ccm × F = 3,86 ccm</u>	

Alkalinität = 2,456 Milliäquiv./Liter

Literatur.

1. H. WATTENBERG: Über die Bestimmung der Alkalinität des Meerwassers. Annalen d. Hydr. usw. Bd. 58, 277 (1930).
2. G. GRANQUIST: Vorschläge zur Vereinheitlichung der Untersuchungen über Temperatur, Salzgehalt und Alkalinität der Ostsee. VI. Baltische Hydrologische Konferenz, Hauptbericht 22. Berlin 1938.
3. ST. GRIPENBERG: On the determination of excess base in sea water. Comm. 10 B. V. Hydrological Conference of the Baltic States. Helsingfors 1936.

Ein neuer Fundort von *Acaulis primarius* SIMPSON.

Von KARL KRÜGER, Kiel-Kitzeberg.

Ein Exemplar dieses einzellebenden Polypen wurde am 25. Sept. 36 auf dem sog. Millionenviertel in 22—23 m Tiefe gedredgt (ungefähre Position: 54° 34' N, 10° 43' O). Die Art liegt aus der Ostsee nunmehr von drei Stellen vor: Erstmals fand WILL sie 1913 in der Kadet-Rinne, später REMANE im Kleinen Belt. Vorher war sie nur in je 1 Exemplar von Kanada und den Lofoten bekannt, (vgl. HJ. BROCH: Hydrozoen, in Dahl, Tierwelt Deutschlands, Jena 1928). — Während WILL den Polypen an Polysiphonien sitzend fand, waren in dem Dredgematerial vom Millionenviertel Algen überhaupt nicht enthalten, sodaß es wahrscheinlich ist, daß *Acaulis* hier direkt am Boden lebte. Der Grund war toniger Schlick mit geringer Beimengung von Sand.