

# 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.

# Eine Mikromethode zur chemischen Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs im Meerwasser

Von Hans KAY<sup>1</sup>

## Einleitung

Ein Grundproblem der chemisch-biologischen Meereskunde ist trotz häufiger Bearbeitung die Erfassung der organischen Substanz geblieben. Die mengenmäßige Charakterisierung der in so geringer Konzentration vorliegenden und chemisch sehr verschiedenen Stoffe stößt infolge der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Meerwassers auf Schwierigkeiten. Für quantitatives Arbeiten scheiden biologische Methoden, z. B. der Sauerstoffverbrauch durch bakterielle Oxydation, die nur die mikrobiell verwertbaren Substanzen erfassen, und unter den chemischen die üblichen einfachen Titrationsmethoden mit Kaliumpermanganat, die nur den leicht oxydierbaren Anteil ermitteln (LIPSCHÜTZ 1913, GRAN und RUUD 1926) von vornherein aus. Erfolgreich kann allein ein direktes chemisches Verfahren sein, das zwei Voraussetzungen erfüllt: große Genauigkeit, um bei der geringen Konzentration die zu erwartenden geringen Unterschiede in der Verteilung noch messen zu können und Serienfähigkeit, um für die Gewinnung repräsentativer Meßwerte eine größere Anzahl von Einzelanalysen zu ermöglichen.

Inwieweit entsprechen die vorliegenden Methoden diesen Forderungen? Die eine (RABEN 1910) behandelt mit geringer Genauigkeit ein großes Wasservolumen (100 ml) direkt mit Chromschwefelsäure und bestimmt das von  $\text{Cl}_2$  getrennte Kohlendioxyd gravimetrisch, während die andere (KROGH 1934) nach vorheriger Ausfällung der Chloride und Eindampfen zur Trockene (in gesonderten Arbeitsgängen) verascht und das Kohlendioxyd titrimetrisch bestimmt. Während die RABENSche Methode wegen ihrer geringen Genauigkeit nicht in Frage kommt, erweist sich der große apparative und zeitliche Aufwand des KROGHschen Verfahrens für unsere Zwecke, besonders den Serieneinsatz als unzweckmäßig, so daß wir uns in der vorliegenden Arbeit zu dem Versuch entschließen mußten, eine neue Methode zu entwickeln<sup>2)</sup>.

Wir gehen hierbei von dem für die Bestimmung kleiner Mengen organischer Stoffe allgemein üblichen Prinzip der nassen Verbrennung mit chromathaltiger Schwefelsäure und Messung des gebildeten  $\text{CO}_2$  aus und lassen uns dabei von folgenden Gesichtspunkten leiten:

1. Die Menge der zur Bestimmung gelangenden Substanz ist äußerst gering (2—3 mg im Liter); die Fehlermöglichkeiten bei C- bzw.  $\text{CO}_2$ -Analysen dagegen sind infolge des Kohlensäure- und Staubgehaltes der Luft, aller Reagenzien und Geräte sehr groß. Die Berührung der Substanz vor oder während des Analysenganges mit der Luft ist daher zu vermeiden, der Einsatz von Geräten, Reagenzien usw. einzuschränken und der gesamte Vorgang möglichst in einen Arbeitsgang in eine Apparatur zu verlegen.
2. Eine Konzentrierung der Substanzlösung (Meerwasser) durch Wasserentzug, die (wie bei KROGH) immer einen gesonderten Arbeitsgang erfordert, wird wegen der unter 1.) genannten Fehlerquellen vermieden. Das Meerwasser soll direkt zur Analyse gebracht werden.

<sup>1)</sup> Die Anregung zur vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. J. KREY. Herrn Prof. Dr. WÜST bin ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Die Methode ist bei der Untersuchung des Stoffkreislaufes in der Kieler Bucht bereits angewendet worden (KAY 1952). Die Ergebnisse werden demnächst in einer weiteren Arbeit mitgeteilt.

3. Die Entbindung der im Meerwasser reichlich vorhandenen anorganischen Kohlenstoffverbindungen in Form von Kohlensäure und ihren Salzen hat so zu erfolgen, daß keine Verunreinigungen aus der Luft und den verwendeten Geräten in Frage kommen.

4. Die durch die Einwirkung des Oxydationsmittels auf die im Meerwasser gelösten Chloride ( $\text{Cl}_2$ -Entwicklung) notwendig werdende vorherige Ausfällung der Chloride soll nicht durch einen besonderen Vorgang außerhalb des Analysenapparates (wie bei KROGH) erfolgen, sondern mit dem Oxydationsvorgang gekoppelt werden.

5. Das der Analyse zu Grunde zu legende Volumen der Untersuchungssubstanz ist so zu wählen, daß es einerseits für eine hinreichend genaue Endbestimmung des  $\text{CO}_2$  groß genug ist, andererseits so klein bleibt, daß für eine direkte Veraschung nicht eine zu große Oxydationssäuremenge wegen des darin unvermeidbaren Blindwertes eingesetzt werden muß.

6. Die Endbestimmung des von störenden Nebenprodukten der Oxydation wie Halogen und Schwefeloxyde befreiten nachoxydierten ( $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$ ) Verbrennungsproduktes ( $\text{CO}_2$ ) soll möglichst empfindlich durch Titration durchgeführt werden.

7. Der den gesamten analytischen Vorgang aufnehmende Apparat soll möglichst klein, stabil und gemäß 1.) allseitig gegen Luft geschützt sein. Die Handhabe des Gerätes muß einfach und zuverlässig sein. Zur Ersparung von Zeit- und Arbeitsaufwand soll der Apparat weitgehend selbsttätig arbeiten können.

## Das analytische Verfahren

### 1. Prinzip

Die organische Substanz einer kohlenstofffreien Seewasserprobe wird unter gleichzeitiger Fällung der Chloride mit silberhaltiger Chromschwefelsäure im Sauerstoffstrom eines geschlossenen Systems oxydiert. Die Oxydationsprodukte werden in einer KJ-Vorlage quantitativ von  $\text{Cl}_2$  getrennt, am Platinkontakt vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxydiert und in einer  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung absorbiert. Durch Titration der unverbrauchten  $\text{OH}^-$ -Ionen mit  $\text{HCl}$  wird die gebildete  $\text{CO}_2$ -Menge ermittelt.

Anwendungsbereich: Die Methode wurde für chloridhaltige Flüssigkeitsmengen von 5 und 10 ml entwickelt, sie ist mit der beschriebenen Apparatur für solche von 1—20 ml verwendbar und erfaßt C-Mengen im Bereich von 1—200  $\gamma$  mit einer Genauigkeit von etwa 1  $\gamma$ , entsprechend 100  $\gamma$ /1 bei 10 ml Substanzlösung. Sie ist danach als Ultramikromethode anzusprechen (KIRK 1950).

Dasselbe Analysensystem kann der Bestimmung fester organischer Substanzen dienen und ist in vereinfachter Form für halogenfreie Lösungen verwendbar.

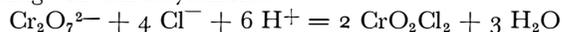
### 2. Der Analysenapparat und die in ihm ablaufenden Vorgänge

Der Apparat stellt ein geschlossenes, gegen  $\text{CO}_2$ -Zutritt geschütztes System dar, in dem der Gastransport durch einen einseitig gerichteten Sauerstoffstrom besorgt wird. Der aus Tafel 16 ersichtliche Bau wird im folgenden in der Reihenfolge der in ihm ablaufenden Vorgänge beschrieben.

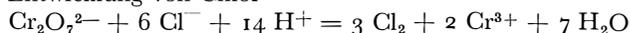
#### a) Die Oxydation (OX)

Bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Kaliumbichromat auf Meerwasser spielen sich folgende Vorgänge nebeneinander ab:

##### I. Die Bildung von Chromylchlorid



##### II. Die Entwicklung von Chlor



Die Reaktion I steht im Gleichgewicht, d. h. das Freiwerden von Chromylchlorid kann verhindert werden, solange der Wasserüberschuß ausreicht, das jeweils gebildete Chromylchlorid zu hydrolysieren. Wir ermittelten dafür das Verhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  zu 1 und fanden, wie nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten war, daß sowohl die Verminderung des Wassergehaltes, als auch die Erhöhung der Chromat- und Chloridkonzentration das Gleichgewicht zu Gunsten des Chromylchlorids verschiebt.

Die Reaktion II, die bereits bei Zimmertemperatur von links nach rechts verläuft, kann bei den hier vorliegenden Konzentrationsverhältnissen durch Ausfällung der Chloride fast vollständig verhindert werden. Um auf der einen Seite positive Fehler infolge Verunreinigungen bei Durchführung der Fällung außerhalb des Analysenapparates und andererseits Substanzverluste durch Okklusion organischer Verbindungen im Cl -Präcipitat zu vermeiden, verlegten wir den Fällungsvorgang in den Analysenapparat selbst und koppelten ihn mit der Oxydation dadurch, daß wir der Oxydationsäure außer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Silber in Form von  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zusetzten, das gleichzeitig die Oxydation katalysiert. Eine einwandfreie Durchführung dieses kombinierten Vorgangs wurde durch die luftfreie Einführung sowohl der zu untersuchenden Substanz wie der Oxydationsäure in den für ein selbsttätiges Arbeiten eingerichteten Oxydationsteil in folgender Bauweise ermöglicht:

Der Aufsatz (Taf. 17, Abb. 2) trägt an seinem oberen Ende einen direkt angeschmolzenen Doppelhahn ZH, der mit seinen zwei schrägparallelen Bohrungen nacheinander den Zulauf aus dem angeschmolzenen Vorratsgefäß OS für die Oxydationsäure, das für 20 ml Inhalt auf 0,5 ml kalibriert wird und als Verschuß eine Schlißhaube trägt und aus der für die Einführung der Substanzlösung vorgesehenen Substanzpipette SP erlaubt. Diese wird auf etwa 5 bzw. 10 ml aus JENAer Glas geblasen und am ausgezogenen Ende mit dem kleinsten Schlißkern (NS 5) versehen, der so in den am Zulaufhahn ZH unmittelbar angeschmolzenen Schlißstutzen paßt, daß die Pipette bis 0,5 mm an den Kern von ZH heranreicht. Der oben angesetzte Doppelhahn mit zwei schrägparallelen Bohrungen ermöglicht bequeme Abtrennung eines absolut gleichen Flüssigkeitsvolumens, dessen genauer Wert durch Auswägen mit einer Genauigkeit von 0,005 ml ermittelt werden kann. Das der Hahnhülse angesetzte Glasrohr mit kugelförmiger Aufweitung dient der Aufnahme des überschüssigen Flüssigkeitsvolumens beim Aufsaugen. An das zweite kurze Glasrohr wird mit Gummiverbindung ein Absorptionsrohr ( $\text{Ar}_3$ ) angeschlossen, das der Reinigung der beim Auslauf nachgesaugten Luft dient. Die Pipette wird nur für die Einführung der Substanz aufgesetzt und außerhalb des Apparates durch Vorspülen gereinigt. Dem Aufsatz sind ferner ein Gaseinleitungsrohr aus dickwandigem Kapillarrohr und ein weitleumiges Rohr als Kühler (K) angeschmolzen. Seine Größe wird so gewählt, das bis zum Zulaufventil ZV, das für den Einlauf der Substanz am Doppelhahn ZH notwendig ist, ein Volumen erreicht wird, das dem Maximalzulauf von 20 ml entspricht. Durch diese Anordnung wird ein Austreten der ersten Verbrennungsprodukte aus dem beim Einlauf geöffneten Zulaufventil verhindert. Der Kühler ist mit NS 7,5 an die Halogenabsorption HA angeschlossen.

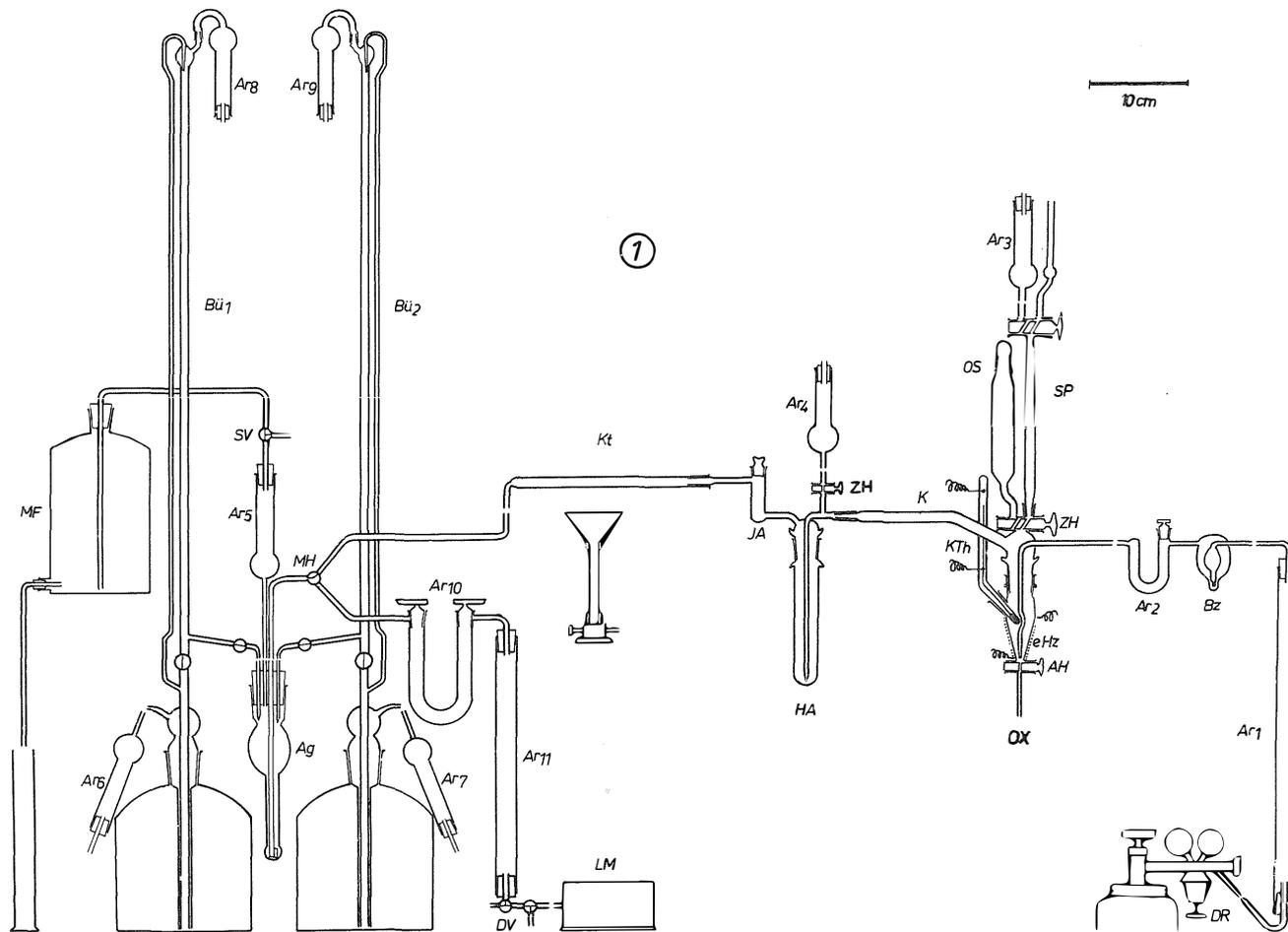
Der Aufsatz ist durch NS 24 mit dem Oxydationskolben verbunden, der eine steile trichterähnliche Form besitzt. Am unteren Ende ist der Ablaufhahn AH mit weiter Bohrung direkt angeschmolzen, der das luftfreie Ablassen des Reaktionsgemisches nach

---

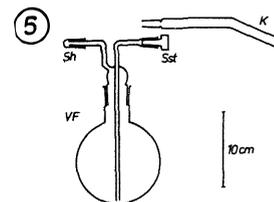
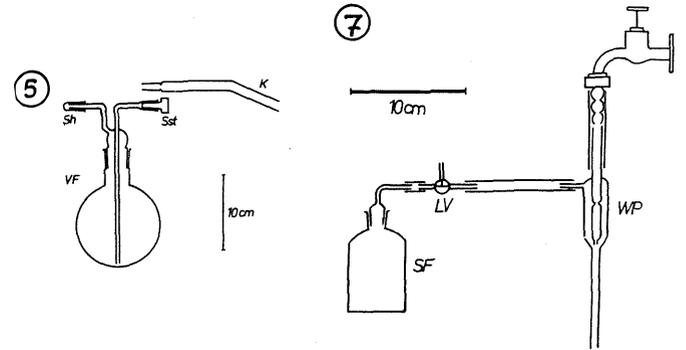
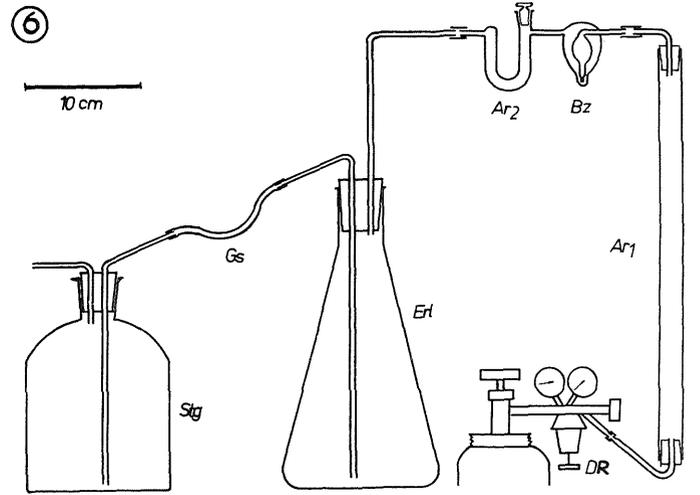
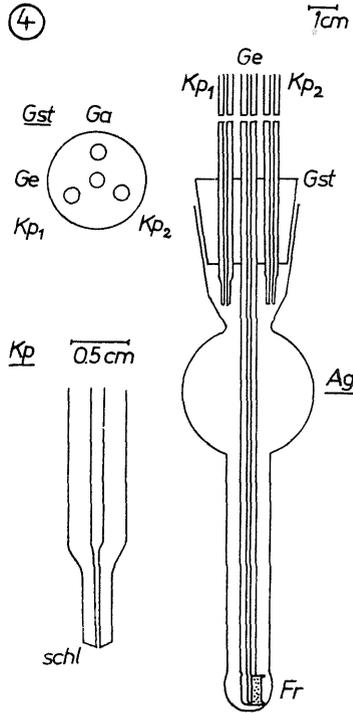
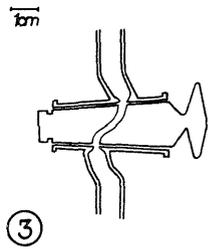
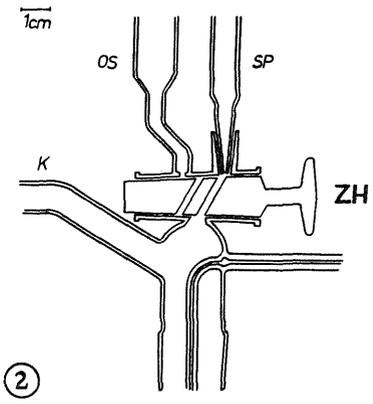
Legende zu der nebenstehenden Abbildung (Taf. 16)

DR Druckregler, Ar 1—11 Absorptionsrohre für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , Bz Blasenähler; OX Oxydation mit ZH Zulaufhahn, AH Ablaufhahn, eHz elektrische Heizung, KTh Kontaktthermometer, K Kühler, OS Vorratsgefäß für Oxydationsäure, SP Substanzpipette; HA Halogenabsorption mit ZV Zulaufventil, JA Antimonpatrone; Kt Katalyse, MH Mondhahn, Ag Absorptionsgefäß für  $\text{CO}_2$ , Bü 1—2 Büretten, SV Spülventil, MF Mariottesche Flasche, DV Doppelventil, LM Luftpumpe.

Tafel 16



Tafel 17



beendeter Analyse ermöglicht. Die Temperierung des Kolbens auf die Verbrennungstemperatur von 130° C (der Zerfall von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O ist bei dieser Temperatur noch gering) besorgt die elektrische Heizung eHz, die in Form eines hochohmigen Widerstandsdrahtes (mit Speziallack für 200° C überzogen), direkt über AH beginnend bis zum seitlichen Schliffstützen um das Oxydationsgefäß gewickelt wird. Dieser nimmt ein kleines Kontaktthermometer KTh auf, dessen Quecksilberkugel in das Reaktionsgemisch hineinreichen muß. Die Temperaturregelung erfolgt automatisch über KTh und ein Relais. Aufsatz und Kolben werden über Haltedornen mit Stahlfedern zusammengehalten, sämtliche Schliffe mit Schwefelsäure gedichtet.

Die Wirkungsweise des Oxydationsteils:

Die bei Öffnung von ZH und ZV in das bereits geschlossene System eingebrachte Substanz wird von der Oxydationssäure, die nach Wechsel der Hahnstellung von ZH einläuft, weitgehend nach unten gespült. Dabei fallen die Chloride nach



aus. Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist auch dann noch weitgehend nach rechts verschoben, wenn das Oxydationsgefäß auf 130° gebracht wird: der Umfang der Cl<sub>2</sub>-Entwicklung gemäß Reaktion II (Seite 19) und durch Oxydation von AgCl bleibt unter den hier gegebenen Konzentrationsbedingungen gering.

Die Oxydation des organischen Kohlenstoffs mit Hilfe des nach Gleichung



gebildeten Sauerstoffs verläuft unter der katalytischen Wirkung des Silbers nach unseren Befunden quantitativ. Die Oxydationssäure bleibt mit dem AgCl-Niederschlag dauernd in Berührung, adsorptiv an ihm haftende organische Moleküle werden daher der Oxydation nicht entzogen. Durch eingehende Versuche konnte festgestellt werden, daß die durch Okklusion in den Niederschlag gehenden Substanzmengen so gering sind, daß sie nicht mehr gemessen werden können (KAY 1952).

#### b) Die Halogenabsorption (HA)

Das in geringer Menge bei der Oxydation frei werdende Cl<sub>2</sub> wird in Anlehnung an RABEN (1910) in eine schwefelsaure KJ-Lösung geleitet. Nach



oxydiert das eintretende Chlor eine äquivalente Menge Jodid zu J<sub>2</sub>, das sich im KJ-Überschuß löst:



Zur Aufnahme der KJ-Lösung dient eine Schliffwaschflasche (NS<sub>24</sub>) aus Geräteglas mit 50 ml Inhalt. Vor dem absteigenden Ast des Einleitungsrohres (Verbindung zum Oxydationskühler NS 7,5) ist das senkrecht nach oben abgehende Zulaufventil ZV angeschmolzen, das aus einem kurzen Kapillarrohr mit einfachem Glashahn besteht und mit einem Absorptionsrohr (Ar<sub>4</sub>) verbunden ist.

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Taf. 17)

- 2: ZH Zulaufhahn, OS Vorratsgefäß für Oxydationssäure, SP Substanzpipette, K Kühler.  
 3: Bürettenhahn.  
 4: Ag Absorptionsgefäß für CO<sub>2</sub>, Gst Gummistopfen, Ge Gaseinleitungsrohr, Fr Fritte, Kp 1—2 Ausflußrohre der Büretten, Ga Gasableitungsrohr, schl Schliffkante von Kp Ausflußrohr der Bürette.  
 5: VF Vorratsflasche für Oxydationssäure, SH Schliffhaube, Sst Schliffstopfen, K Kühler.  
 6: DR Druckregler, Ar 1—2 Absorptionsrohre für CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, Bz Blasenähler, Erl Erlenmeyerkolben, Gs Gummischlauch, Stg Standgefäß der Bürette.  
 7: WP Wasserstrahlpumpe, LV Luftventil, SF Substanzflasche.

Geringe Jodmengen, die infolge des Gasstroms die Waschflasche verlassen, werden in einer Antimonpatrone (JA) nach



als Antimontrijodid aufgefangen. Die Patrone besteht aus einem dem Gasableitungsrohr von HA angeschmolzenen 5 cm langen und 1 cm weiten Rohr mit Schliffstopfen (Vakuumfett). Der Normalschliffkern (NS 7,5) verbindet mit dem Katalyserohr (Kt). Zur Vermeidung organischer Verunreinigungen werden Ein- und Ausführöffnung nicht mit Watte, sondern mit Asbestpfropfen versehen.

Um die Anlage mechanisch beweglicher zu machen, darf bei Unterbrechung HA/Kt erstmalig wieder eine Gummiverbindung eingeführt werden. Dagegen müssen OX und HA unbedingt durch Schliff verbunden werden, da  $\text{Cl}_2$  den Gummischlauch meßbar angreift.

Durch Verwendung der gleichen Normalschliffe ist die Möglichkeit gegeben, HA für den Betrieb mit halogenfreier Substanz herauszunehmen und OX mit Kt zu verbinden.

### c) Die Katalyse (Kt)

Die Oxydation des bei der Verbrennung organischer Substanzen neben  $\text{CO}_2$  entstehenden CO erfolgt in Gegenwart von glühendem Platin in einem schwer schmelzbaren Verbrennungsrohr aus SUPREMAX-Glas. Um das Volumen der Anlage klein zu halten, wird dem Rohr bei einem inneren Durchmesser von 6—7 mm eine Länge von 18 cm gegeben. Das eine Ende trägt die Schliffhülse (NS 7,5) zur Aufnahme von HA; das andere ist unter Verengung senkrecht nach unten gebogen und wird mit Gummiverbindung an das Verbindungsrohr der  $\text{CO}_2$ -Absorption angeschlossen. Das Verbrennungsrohr enthält einen Platinkontakt aus 7 cm langer aufgerollter Platingaze, der beiderseitig in Anlehnung an LIEB und KRAINICK (1931) durch 2 mm starke Asbestpfropfen von einer je 3 cm langen Schicht Silberwolle getrennt wird, die Schwefeloxyde und letzte Halogenspuren absorbiert. In einer Länge von 14 cm ist das Rohr von einer Drahtnetzrolle umgeben, um es vor direkter Flammenwirkung zu schützen, und lagert an seinen Enden in senkrecht stehenden Aluminiumblech-Schirmen, die eine Erwärmung der Nachbarteile bei angeheiztem Rohr verhindern. 5 cm über dem Rohr, das von einem Bunsenbrenner mit Schwalbenschwanzaufsatz (8 cm Brennfläche) beheizt wird, ist ein Drahtnetzunnel zur besseren Wärmeausnutzung angebracht. Der Brenner wird so gestellt, daß er den Platinkontakt auf schwache Rotglut bringt und ein kurzes Stück der Silberschicht erhitzt.

### d) Die $\text{CO}_2$ -Absorption

Das die Katalyse verlassende Gasmisch enthält neben Sauerstoff nur das für die Endbestimmung vorgesehene  $\text{CO}_2$ . Unter den möglichen gasförmigen Verbrennungsprodukten sind  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{J}_2$  und Schwefeloxyde bereits abgetrennt worden, während auf die Absorption von Stickstoffverbindungen verzichtet werden kann, da der in organischen Verbindungen enthaltene Stickstoff fast ausschließlich als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Oxydationsgemisch bleibt. Bei Zugrundelegen des für die Oxydation günstigen Substanzvolumens von 5—10 ml und einer C-Konzentration von 2—3 mg/l (Meerwasser) errechnet sich die Menge des zu bestimmenden Kohlenstoffs zu 10—50  $\gamma$ . Um die Genauigkeit unter den Wert von 10% zu bringen, muß daher eine Bestimmung von 1  $\gamma$  C, entsprechend 4  $\gamma$   $\text{CO}_2$  ermöglicht werden. Für die Erfassung derartig geringer  $\text{CO}_2$ -Mengen kommt von vornherein nur ein Titrationsvorgang in Frage. Eine entsprechende Methode wurde für die organische Mikroanalyse bereits von LIEB und KRAINICK (1931) beschrieben. Diese wurde mit Rücksicht auf die hier um Zehnerpotenzen niedriger liegende Gasmenge zur nachfolgenden Ultramikromethode umgewandelt.

Das Prinzip beruht auf der Absorption des  $\text{CO}_2$  in Barytlaug und Titration der dabei nicht verbrauchten  $\text{OH}^-$ -Ionen mit  $\text{HCl}$ . Um eine fehlerfreie Titration der  $\text{OH}^-$ -Ionen neben dem gebildeten  $\text{CO}_3^{2-}$  zu gewährleisten, werden Base und Säure mit einem Überschuß von  $\text{Ba}^{2+}$  (durch  $\text{BaCl}_2$ ) versehen und ein Indikator verwendet, dessen Umschlagspunkt oberhalb des pH liegt, bei dem eine Reaktion zwischen Säure und Carbonat möglich ist.

Eine Genauigkeits- und Empfindlichkeitssteigerung dieses Verfahrens wird erreicht durch:

1. Konzentrationsverringering der Titerlösungen auf das Mindestmaß. Bei Verwendung der weiter unten beschriebenen Absorptionseinrichtung kann die Endbestimmung noch mit  $n/20 \text{ Ba(OH)}_2$  und  $n/40 \text{ HCl}$  erfolgen.

2. Erhöhung der Ablesegenauigkeit bei Verwendung folgender Büretten: das etwa 1 m lange Meßrohr mit Schellbachstreifen für 1 • ml Inhalt ist in 0,01 ml geteilt, wodurch eine Ableseschätzung von 0,002 ml ermöglicht wird (entsprechend 0,3  $\gamma$  C bei  $n/40 \text{ HCl}$ ), mit automatischem Rücklauf versehen und in ein 2 l fassendes Standgefäß eingeschliften. Mit Rücksicht auf die besonderen Dichtigkeitsansprüche infolge der Analysendauer kommen sowohl an den Ausläufern, als auch am Meßrohr selbst nur die absolut dichten „Umweghähne“ (Taf. 17, Abb. 3) zur Verwendung. Gegen  $\text{CO}_2$ - und Wasserzutritt sind die Büretten durch Absorptionsrohre geschützt, die an den Pumpstutzen (Ar6 und 7) mit Gummiverbindung, an den oberen Ventilen (Ar8 und 9) über Schlitze angeschlossen werden.

3. Verfeinerung der Endpunktbestimmung mit Hilfe eines Mischindikators (Thymolblau/Phenolphthalein).

4. Eine möglichst fehlerfreie  $\text{CO}_2$ -Absorption mit Hilfe folgender Anordnung (Tafel 17, Abb.3): Zur Erzeugung fehlerkleiner Gasblasen wird in das untere Ende des Gaseinleitungsrohres (Ge) aus JENAer Glas, das bis auf den Boden des Absorptionsgefäßes (Ag) reichen soll, eine senkrecht stehende Glasfilterplatte (Fr) (SCHOTT/Jena) vom Typ G1 mit einem Durchmesser von 7 mm eingeschmolzen. Eine Verkleinerung der Gasblasen wird weiterhin durch Alkoholzusatz erreicht. Der verengte untere Teil des Absorptionsgefäßes (Ag) hat das für die Titration günstige Volumen von etwa 8 ml und soll dabei möglichst lang sein, um den Absorptionsweg der Gasblasen zu vergrößern, was leicht durch Wahl eines dickwandigen Kapillarrohres für Ge erreicht werden kann. Die bauchige Erweiterung des Gefäßes soll so groß sein, daß das Gesamtvolumen bis zur oberen Einschnürung etwa 40 ml beträgt. Diese hält feine Wasserspritzer auf, soll daher möglichst eng sein, jedoch so weit, daß die aus den Büretten austretenden Tropfen frei passieren können. Den Verschuß bildet ein Stopfen (Gst) aus weichem Kautschuk. Durch die vorderen seiner 4 Bohrungen werden die Ausflußrohre (Kp1 und 2) der Büretten eingeführt, Kapillarrohre, die etwa 1,5 cm in Ag reichen und hier so ausgezogen sind, daß im zusammengesetzten System bei jedem Bürettenstand ein Austropfen möglich ist. Durch Abschleifen ihres unteren Endes (schl) wird ein sauberes Abtrennen kleiner Flüssigkeitsmengen (etwa 0,008 ml) erreicht. Die hintere Bohrung nimmt ein kurzes Rohrstück zur Gasableitung (Ga) auf, die zentrale das Gaseinleitungsrohr (Ge). Alle vier Gasrohre enden in gleicher Höhe (etwa 2 cm) über dem Stopfen und ermöglichen so ein Umschütteln des Gefäßes um einen Drehpunkt. Die Verbindung des Einleitungsrohres mit der Katalyse (Kt) wird durch ein langes Kapillarrohr hergestellt, um den Bürettenstand vor Erwärmung zu schützen. Trotz einer Rohrlänge von 20 cm vergrößert sich das Volumen der Anlage bei Wahl eines Kapillarrohres nicht einmal um 1 ml. In dieses ist ein Dreiweghahn in Form eines sog. „Mond“hahns (MH) eingesetzt, der der Regulierung des Gasstroms und der Verbindung zum Spülteil dient. Der nachfolgend beschriebene Spülteil wurde eingebaut, um die Reinigung von Absorptionsgefäß und Fritte, bzw. die gesamte Titration von der übrigen Anlage unabhängig zu machen.

Eine Luftpumpe (LM) nach Art eines Aquariendurchlüfters erzeugt einen beliebig starken Luftstrom, der über zwei zusammengesetzte Dreiweghähne (DV) zunächst durch ein der  $\text{CO}_2$ -Absorption dienendes 25 cm langes Rohr (Ar11) und ein U-Rohr (Ar10) zur Trocknung an den Mondhahn geleitet wird, der die Einschaltung in Ag ermöglicht. Der rechte Hahn von DV dient als „Vorlage“ beim Umschalten des linken, der neben der Gasregulierung einen Luftentritt durch das Spülventil (SV) ermöglicht. Dieser wird für die Reinigung der Fritte (Vor- und Zurückspülen) verwendet, so daß die bei LIEB und KRAINICK (1931) nach jeder Analyse notwendige Herausnahme des Gasverteilers (Ge) entfällt.

Den Gastransport in der Anlage besorgt ein gerichteter Sauerstoffstrom, der einer Stahlflasche direkt über das als Druckregler (DR) dienende Reduzierventil entnommen und über Ar1 (feinkörniges  $\text{CaCl}_2$  und Natronasbest), den Blasenähler Bz und Ar2 ( $\text{CaCl}_2$ , scharf getrocknet) in den Oxydationsteil geleitet wird. Die Reinheit des Sauerstoffs ist bei jeder Stahlflasche zu überprüfen, die Verunreinigungen dürfen den konstanten Wert von  $2 \gamma \text{ C}/300 \text{ ml O}_2$  (Verbrauch einer Analyse) nicht überschreiten.

Das Druckgleichgewicht in der Anlage wird durch eine als Saugpumpe wirkende MARIOTTESche Flasche (MF) mit 2 l Inhalt hergestellt, die über das Spülventil (SV), einen einfachen Dreiweghahn, und ein der  $\text{CO}_2$ -Absorption dienendes Rohr (Ar5) mit dem Ga von Ag verbunden wird.

### 3. Die Reagenzien

#### Oxydationssäure:

Durch die für eine vollständige Ausfällung der Chloride beim Verhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O} = 1$  notwendige Silbermenge, die als Chromat zugesetzt wird, ist die Löslichkeit von Chromat in Schwefelsäure noch nicht erschöpft. Die Schwefelsäure erhält daher neben 120 mg  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 40 mg des billigeren  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 1 ml. Für Seewasser bis  $25\%_{00}$  Salzgehalt reichen 100 mg  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 50 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  aus.

Zur Darstellung von Silberbichromat wird in Anlehnung an AUTENRIETH (1902) eine Lösung von 48 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 800 ml  $\text{H}_2\text{O}$  unter Umrühren in eine zum Sieden erhitzte salpetersaure Lösung von 48 g  $\text{AgNO}_3$  in 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$  eingetragen. Der beim Erkalten sich absetzende glänzend schwarze Niederschlag wird über eine Glasfritte abgesaugt, mit wenig Wasser nachgespült und im Trockenschrank bei  $100^\circ \text{C}$  getrocknet. Ausbeute etwa 48 g.

Zur Bereitung der Säure werden nach LIEB und KRAINICK (1931) in einem 500 ml-JENAer Rundkolben zu 48 g  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 16 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 400 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,84 p.a. gegeben und 6—8 Stunden im Schwefelsäurebad auf  $125^\circ \text{C}$  unter Einleiten von Sauerstoff erhitzt. Der in Taf. 17, Abb. 5, wiedergegebene Kolben (VF) kann über den Schliff (NS7,5) am Gaseinleitungsrohr direkt an den Kühler (K) des Oxydationsteils angeschlossen werden. Die so dargestellte Säure ist nahezu C-frei und wird zur Vermeidung von Verunreinigungen im Kolben selbst aufbewahrt. Der Verschluß erfolgt durch die Schliffhaube Sh und den Schliffstopfen Sst.

#### KJ-Lösung:

In Anlehnung an RABEN (1910) werden 20 g KJ p.a. in 50 ml 10%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. gelöst. Bei der geringen Beanspruchung der Vorlage reicht die Lösung für mindestens 30 Analysen aus.

Für die Antimonpatrone wird metallisches Antimon reinst im Mörser zerdrückt. Eine Füllung reicht für über 100 Analysen aus.

#### Platinkontakt:

Netzröllchen aus einem  $7 \times 3$  cm großen Stück Platindrahtnetzgewebe, chemisch rein aus Platindraht mit 1024 Maschen/cm<sup>2</sup> der Firma HERAEUS/Hanau. Silberkontakt: Silberwolle, chemisch rein, der Firma BÜHNE/Freiburg.

#### n/20 Bariumhydroxydlösung:

16 g Ba(OH)<sub>2</sub> p.a. und 20 g BaCl<sub>2</sub> werden in 2 l ausgekochtem Wasser gelöst. Nach völligem Absitzen des BaCO<sub>3</sub> wird die Lauge wie folgt luftfrei in das Standgefäß (Stg) der Bürette gefüllt (Taf. 17, Abb. 6):

Der mit der bereiteten Lauge gefüllte Erlenmeyerkolben (Erl) wird mit einem Glasrohr an Ar<sub>2</sub> der Anlage und über einen Gummischlauch (Gs) beweglich an das Standgefäß Stg angeschlossen. Nachdem bei hochgezogenem Ausleitungsrohr mehrere Stunden Sauerstoff eingeleitet wurde, der gleichzeitig die hinter Stg geschaltete Bürette trocknet, wird die Lauge durch Senken des Rohres bis zum Niederschlag in das Standgefäß gepumpt und anschließend die fertig gefettete Bürette eingesetzt. Die so abgefüllte Lauge ist absolut klar und unterliegt im geschlossenen System auch bei längerer Aufbewahrung nur einer geringen Faktoränderung.

#### n/40 Salzsäurelösung:

In einem 1 l Meßkolben werden 30 g BaCl<sub>2</sub> p.a. in ausgekochtem redestilliertem Wasser gelöst, 250 ml n/10 HCl (Fixanal oder Titrisol) dazugegeben und mit weiterem Wasser zur Marke aufgefüllt. Für die Bereitung der n/10 HCl, wie der Verdünnung ist die größte Sorgfalt zu verwenden, da die Säure als Urtiter dienen muß. Versuche, die Säure gegen eingewogene Urtitersubstanzen oder jodometrisch zu stellen, schlugen wegen der geringen Empfindlichkeit dieser Methoden fehl. Andererseits zeigte der Vergleich mit n/10 NaOH (Fixanal), daß durch die Verdünnung kein meßbarer Fehler entstanden war.

Es empfiehlt sich, das gewöhnliche dest. Wasser des Handels noch einmal überzudestillieren.

Bei längerer Aufbewahrung auftretende Bakterien- und Pilzentwicklungen können durch Zusatz von wenig Hg(Cl)<sub>2</sub> vermieden werden.

#### Indikator:

Mischpräparat aus

- 1 Teil 0,1% Thymolblau in 50% Alkohol und
- 3 Teile 0,1% Phenolphthalein in 50% Alkohol (KOLTHOFF, 1927).

Der deutlich erkennbare Farbumschlag liegt bei pH 9 und verläuft von rotviolett (alkalisch) nach hellgelb (sauer).

#### Alkohol:

MERCK Methanol p.a. Die absolute Neutralität ist zu überprüfen.

#### Absorptionsmittel:

Für CO<sub>2</sub>: Natronasbest p.a. MERCK

für H<sub>2</sub>O: CaCl<sub>2</sub>, feinkörnig

CaCl<sub>2</sub> hirsekorngroß, bei 200° C in offener Porzellanschale getrocknet.

Die Füllung der Absorptionsrohre (Ar 3—8 in Taf. 16):

In das verengte, dem Analysensystem zugekehrte Rohr wird ein Wattebausch gedrückt, der keine Verstäubung des CaCl<sub>2</sub> zuläßt. Die Kugel wird mit wasserfreiem CaCl<sub>2</sub> gefüllt, das gegen den nun folgenden Natronasbest mit einer Watteschicht ab-

gegrenzt wird. Vor den Gummistopfen mit Glasrohr wird eine der Vortrocknung dienende Schicht von etwa 1 cm normalem  $\text{CaCl}_2$  gelegt, d. : beiderseits ebenfalls einen Wattebausch erhält. Die Notwendigkeit der Neufüllung wird durch das Ausbleichen des Natronasbestes bzw. durch Zusammenkleben des  $\text{CaCl}_2$  angezeigt.

KOH für den Blasenähler: 10 g KOH werden in 10 ml Wasser gelöst und etwas feingepulvertes  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zugesetzt. Nach Abkühlen wird die überstehende Lösung zentrifugiert. Für die Beschickung reicht 1 ml dieser schaumfreien Lauge aus.

Dichtungsmittel:

Schwefelsäure 1.84 p.a.

Ramsay Vacuumfett n. Leybold.

#### 4. Die Durchführung der Analysen

a) Probennahme: 50 ml Seewasser werden aus einem fettfreien Wasserschöpfer sorgfältig nach Vorspülen in eine 100 ml-JENAer Flasche mit NS 14,5 gefüllt, mit 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. versetzt und bis zur Analyse bei  $0^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

b) Entfernung der anorganischen Kohlenstoffverbindungen (Taf. 17, Abb. 7): Die Probeflasche SF wird über ein Saugstück (NS 14,5) und ein Luftventil LV an die Wasserstrahlpumpe WP angeschlossen. Unter Anwärmen zum Sieden wird 2 Minuten evakuiert. Durch Verwendung derselben Flasche für Probennahme, Aufbewahrung und  $\text{CO}_2$ -Entbindung wird die Gefahr der Verunreinigung stark eingeschränkt.

c) Analyse: Die Mariottesche Flasche (MF) wird auf Saugstellung gebracht, wobei SV gegen sie geschlossen sein muß. Das trockene Absorptionsgefäß (Ag) wird mit 0,2 ml Alkohol und 4 Tropfen Indikator auf den angefeuchteten Gummistopfen gebracht. SV wird auf „Saugen“ eingestellt und bei DR 15 ml  $\text{O}_2$ /min eingelassen. Für die Entlüftung werden bei Inbetriebnahme 400, im Analysenbetrieb 100 ml  $\text{O}_2$  benötigt. Nach beendeter Entlüftung wird bei schwachem  $\text{O}_2$ -Druck eine Vorlage von etwa 8 ml Lauge in Ag tropfend eingelassen und die Substanzpipette SP nach mehrmaligem Vorspülen gefüllt und angesetzt. Nach Anheizen des Katalyserohres (Kt) wird die Substanzlösung durch gleichzeitige Öffnung von ZH und ZV in den Oxydationskolben eingeführt. Durch Wechsel der Hahnstellung (ZH) fließen unmittelbar anschließend 5 bzw. 10 ml Oxydationssäure ein. ZH und ZV werden wieder geschlossen und die Pipette abgenommen. Das Anheizen des Oxydationskolbens mit eHz dauert etwa 2 Minuten. Nach Druckausgleich in der Anlage wird die  $\text{O}_2$ -Zufuhr auf 2 ml/min eingestellt, nach 40 min auf 2,5 ml, so daß nach 140 min 330 ml  $\text{O}_2$  die Anlage passiert haben. Die Oxydation verläuft selbsttätig und störungsfrei. Nach 300 ml  $\text{O}_2$  beginnt die Titration durch tropfenweises Einlassen von HCl (Temperatureinhaltung am Bürettenstand von  $20^\circ\text{C}$  erforderlich). Nach Auslauf der ersten Bürettenfüllung wird das Katalyserohr gelöscht und bei Ausschaltung von eHz das Oxydationsgemisch bei etwas erhöhtem  $\text{O}_2$ -Druck aus AH abgelassen. (eHz darf zur Vermeidung eines Chromatniederschlags erst bei Öffnung von AH abgeschaltet werden.) — Mit einer zweiten Bürettenfüllung wird der Endpunkt zuletzt mit kleinsten Tropfen erreicht, der so definiert ist, daß der nächste Tropfen (etwa 0,008 ml) eine ganz schwache Gelbfärbung hervorrufen muß. Der Umschlag des Indikators erfolgt so scharf, daß der genaue Endpunkt (Farblosigkeit) unter Berücksichtigung der Farbtiefe vor und nach dem Umschlag auf 0,004 ml geschätzt werden kann. Das Durchmischen besorgt der Sauerstoffstrom. Unmittelbar vor dem Endpunkt wird die in der Fritte zurückgehaltene Lauge durch „Vor- und Zurücksülen“ (mit Hilfe eines dem  $\text{O}_2$ -Strom entgegengesetzt gerichteten Luftertritts

durch Änderung der Hahnstellung bei SV, MH und DV) quantitativ in das Titrationsgemisch gebracht. Nach beendeter Titration wird die O<sub>2</sub>-Zufuhr bei DR gestoppt und nach entsprechender Umschaltung von MH und DV (nicht umgekehrt!) ein von LM gelieferter Luftstrom in Ag geleitet und SV geöffnet. Ag wird jetzt abgenommen und nacheinander mit n/40 HCl, bidest. Wasser (3mal) und Alkohol an den Stopfen gesetzt. Die Reinigung der Fritte und von Ag erfolgt durch die oben beschriebene Spülung (jetzt mit Hilfe von DV). Nach Ausschaltung von LM, Umstellung von MH auf „Analyse“ und Öffnung von DR steht die Anlage für die nächste Analyse bereit.

d) Die Einstellung der Lauge erfolgt im geschlossenen Apparat unter den gleichen Bedingungen wie die Titration einer Analyse, jedoch zur Erzeugung einer gleichen Farbtiefe nur mit 2 Tropfen Indikator. Die Abweichung zweier Einstellungen soll den Wert von 0,004 ml, entsprechend 0,6 γ C nicht überschreiten. Die Faktorbestimmung wird im Dauerbetrieb in Abständen von mehreren Tagen überprüft.

e) Die Bestimmung des Blindwertes (Verunreinigungen von Sauerstoff und Oxydationsäure) wird durch Analyse von 5 und 10 ml Oxydationsäure in der üblichen Weise vorgenommen. Der Blindwert soll 2,5 γ C/5 ml Säure/300 ml O<sub>2</sub> nicht überschreiten. Er bleibt bei Einhaltung konstanter Analysenbedingungen stets unverändert.

## 5. Die Genauigkeit der Methode

Für ihre Ermittlung ist die Verwendung von Eichlösungen aus eingewogenen organischen Substanzen nicht erforderlich, da der C-Gehalt solcher Lösungen durch das als Lösungsmittel dienende Wasser um einen unbekanntem Betrag erhöht wird. Die Genauigkeit kann einfacher durch Vergleich von Parallelanalysen mit Seewasser durchgeführt werden. Aus 50 Doppelbestimmungen errechnen wir die Abweichung im Mittel zu unter 1 γ C. Die untere Grenze und damit die Empfindlichkeit der Bestimmung liegt danach bei mindestens 1 γ C, während die Genauigkeit bei 10 bzw. 5 ml Substanzlösung (Seewasser mit etwa 3 mg C/l) mindestens den Wert von 3 bzw. 6% erreicht. Bei Ermittlung der Blindwerte kann die Abweichung zweier Analysen auf 0,6 γ C gebracht werden.

## Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur chemischen Bestimmung der organischen Substanz im Meerwasser, bzw. in chloridhaltigen Lösungen beschrieben.

In einem geschlossenen Apparat wird durch Verwendung einer silberhaltigen Bichromat-Schwefelsäure der Oxydationsvorgang mit der Ausfällung der Chloride in einem Arbeitsgang vereinigt.

Die Einführung der Untersuchungssubstanz (5 bzw. 10 ml Seewasser) in den Apparat mit einer Schliffpipette und das Ablassen des Reaktionsgemisches nach der Analyse erfolgt ohne Lufteintritt. Die Oxydationsprodukte werden im Sauerstoffstrom in KJ- und Sb-Vorlagen von Halogen getrennt, am glühenden Platinkontakt vollständig zu CO<sub>2</sub> verbrannt und nach Absorption in n/20 Ba(OH)<sub>2</sub> durch Titration mit n/40 HCl bestimmt.

Anorganische C-Verbindungen werden nach Ansäuern am Vakuum entfernt.

Die Genauigkeit des Verfahrens erreicht bei einer Empfindlichkeit von 1 γ C den Wert von 100 γ C/l, entsprechend 3 bzw. 6% bei einem C-Gehalt von 3 mg C/l.

### Literaturverzeichnis

- AUTENRIETH, W. (1902): Die Darstellung von Silberbichromat. Ber. dtsch. chem. Gesellsch. 35, 2057.
- GRAN, H. u. RUUD, B. (1926): Untersuchungen über die im Meerwasser gelösten organischen Stoffe und ihr Verhältnis zur Planktonproduktion. Avhandl. Norsk. Vidensk. Akad. i. Oslo, I. Matem. Naturv. Klasse No 6.
- KAY, H. (1952): Eine Methode zur chemischen Bestimmung der organischen Substanz im Meerwasser und ihre Anwendung in der Kieler Bucht. Dissertation Kiel.
- KIRK, P. (1950): Quantitative Ultramikroanalyse. New York.
- KOLTHOFF, J. (1927): Die Maßanalyse. Springer Berlin.
- KROGH, A. und KEYS, E. (1934): Methods for the determination of diss. org. C and N in sea water. Biol. Bull. 67.
- LIEB, H. und KRAINICK, H. (1931): Mikrochemie Jahrg. IX, 376.
- LIPSCHÜTZ, A. (1913): Zur Frage über die Ernährung der Wassertiere durch gelöste organische Verbindungen. Ergebnisse der Physiologie 13.
- RABEN, E. (1910): Ist organisch gebundener Kohlenstoff in nennenswertem Maße im Meer vorhanden. Wiss. Meeresunters. Kiel Bd. 11.