

Die Gasblase in der Sauerstoff-Flasche

K. Knie und H. Gams

Eine Standardprüfung zur Festlegung der Güte eines Oberflächenwassers ist und bleibt die Bestimmung des im Wasser molekular gelösten Sauerstoffes. Werden jedoch die Proben im Winter aus der kalten Flut gezogen, so bemerkt man nach einiger Zeit eine Gasblase in der Sauerstoff-Flasche, obwohl diese mit rituellen Handgriffen luftblasenfrei gefüllt worden war. Dieses Austreiben einer Gasblase hat folgende Ursachen.

Im Winter werden in reinen Gewässern fast immer sehr hohe Sauerstoffwerte angetroffen. Einerseits ist nämlich Sauerstoff im kalten Wasser wesentlich löslicher als im warmen und andererseits konnte bei reinen Wässern selbst unter einer dicken Eisdecke ein sauerstoffproduzierender Algenbewuchs gefunden werden. So wurden im Winter oft Sauerstoffübersättigungen bis zu 180 % festgestellt. Selbstverständlich ist das ein labiler Zustand, welcher bei einer Störung zu einem Ausgleich strebt.

Die Löslichkeit eines Gases im Wasser nimmt bekanntlich mit steigender Temperatur ab. Wird daher ein bei tiefer Temperatur mit Sauerstoff annähernd gesättigtes oder sogar übersättigtes Wasser zwecks Bestimmung der Sauerstoffzehrung auf 20° gebracht, ist die im Wasser gelöste Menge an Gasen für diese Temperatur zu hoch. Beim Erwärmen werden die Gase aus dem Wasser ausgetrieben und in der Flasche bildet sich eine Gasblase. Diese enthält nicht nur den ehemals molekular gelösten Sauerstoff, sondern auch Stickstoff und Kohlensäure. Ihre Mengen in der Blase werden einerseits durch das Angebot und andererseits durch ihre Löslichkeitskoeffizienten bestimmt, der bei Kohlensäure am größten und bei Stickstoff am kleinsten ist.

Am häufigsten ist eine Gasblase bei ganz reinen Wässern zu beobachten. Ist ein Wasser nämlich sehr stark verschmutzt, setzen beim Erwärmen die Zehrungsvorgänge so rasch ein, daß die ursprüngliche Übersättigung gar nicht zur Auswirkung kommt, da der Sauerstoff rasch weggezehrt wird und bald eine Untersättigung eintritt.

In Fachkreisen ist vielfach die Meinung vertreten, daß bei der Bestimmung des Sauerstoffes nach der Winkler Methode der in der Gasblase enthaltene Sauerstoff für die Bestimmung verloren ist.

Um in dieser Hinsicht Klarheit zu schaffen, wurden im chemischen Labor der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung Wien Kaisermühlen diesbezügliche Versuche durchgeführt. Es seien im Folgenden die Resultate wiedergegeben. Um Zufallsergebnisse weitgehend auszuschalten, wurden bei jeder Versuchsreihe mit je drei Parallelproben gearbeitet.

Praktische Versuche

12 Stück Sauerstoff-Flaschen wurden unter Zuhilfenahme einer Sauerstoff-Pipette mit reinem, zehrungsfreiem Wasser, welches eine Temperatur von $+2,3^{\circ}$ aufwies, in einwandfreier Weise gefüllt. In drei Flaschen wurde sofort nach der Entnahme Sauerstoff nach der Methode Winkler gemessen. Ergebnis: $9,4 \text{ mg/l O}_2$, entsprechend einer 72 % Sättigung.

In den übrigen 9 Flaschen wurde durch einstündiges Einlegen derselben in Wasser von 40° und anschließend durch flaches Auflegen während einer Stunde bei Zimmertemperatur eine Gasblase geschaffen, welche dem Anscheine nach in allen Flaschen von gleicher Größe war. Die Weiterverarbeitung erfolgte nach 3 Varianten.

Variante 1.

Bei 3 Flaschen wurde nach vorsichtigem Öffnen durch Senkrecht halten der Flasche die Gasblase vor Reagentienzugabe zum Entweichen gebracht. Ergebnis: $7,9 \text{ mg/l O}_2$.

Bei den restlichen 6 Flaschen wurde vor der Weiterverarbeitung jede Flasche schräg gehalten, sodaß nach vorsichtigem Öffnen und Zugabe der Reagentien die Gasblase eingeschlossen blieb. Nach luftblasenfreiem Aufsetzen der Stopfen wurden bei der Weiterverarbeitung wieder 2 Wege eingeschlagen.

Variante 2.

Bei 3 Flaschen wurde — wie es bei dieser Bestimmung üblich ist — die Vermischung der Reagentien durch Drehen der Flaschen in einigen wenigen, langsam vorgenommenen Achterschleifen durchgeführt. Es sei betont, daß die Flaschen nicht öfter als üblich, langsam gedreht wurden. Ergebnis: $8,8 \text{ mg/l O}_2$.

Variante 3.

Die restlichen 3 Flaschen wurden mit Hilfe einer langsam laufenden, einem Rade ähnlichen Maschine 1 Stunde lang gedreht und dadurch die Luftblase zum stetigen Durchlaufen der Flüssigkeit gezwungen. Ergebnis: 9,4 mg/l O₂.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß zur Erfassung des ausgetriebenen Sauerstoffes wesentlich kürzere Schüttelzeiten genügen.

Sauerstoffgehalt, Sofortbestimmung	9,7 mg/l O ₂
Sauerstoffgehalt, nach 15 min langem Schütteln	9,7 mg/l O ₂
Sauerstoffgehalt, nach 10 min langem Schütteln	9,7 mg/l O ₂
Sauerstoffgehalt, nach 5 min langem Schütteln	9,6 mg/l O ₂

Es sei betont, daß die Volumina der Gasblasen nach dem Schütteln augenfällig nicht kleiner gefunden wurden, wenn auch die analytischen Ergebnisse ein vollständiges Herauslösen des Sauerstoffes gezeigt haben.

Wie begierig der gasförmige Sauerstoff einer Gasblase mit dem Manganhydroxyd sich umzusetzen bestrebt ist, zeigen in schöner Form folgende Versuche.

Läßt man eine Sauerstoff-Probe, welche eine Gasblase enthält, im Stadium des Absetzens der Manganniederschläge durch einige Zeit hindurch stehen, so kann man beobachten, wie von der Gasblase aus dunkelbräunliche Flocken eines Mangansalzes zu Boden sinken und dort fast in Größe der Blase eine dünne dunkelbräunliche Schichte bilden. Dieses Entstehen von dunkelbraunen Mangansalz-flocken nach einer Gasblase wird ferner noch schön demonstriert

a) wenn man Flaschen einer Sauerstoffbestimmung nach dem Stadium des Absetzens der Niederschläge vorsichtig öffnet und geöffnet stehen läßt. Es bildet sich dann einer der Öffnung des Flaschenhalses korrespondierender dunkelbrauner Kreis auf der Oberfläche der Niederschläge.

b) wenn Flaschen einer Sauerstoff-Bestimmung nach dem Stadium des Absetzens der Niederschläge vorsichtig geöffnet werden und mit Hilfe einer kleinen Pipette einige wenige Milliliter des klaren, darüberstehenden sauerstoff-freien Wassers herausgenommen und die Flaschen nachher wieder mit dem Glasstopfen gut verschlossen werden. Nach einiger Zeit ist die gesamte Oberfläche der am Boden liegenden Niederschläge mit einer dünnen tiefdunkelbraunen Schichte von Mangansalze bedeckt.

Betrachtet man diese Vorgänge mit Hilfe eines gerichteten Lichtstrahles und einer Lupe, so sieht man absinkende dunkelbraune Flocken. Man sieht aber auch, daß die Sedimentierung des in überwiegender Mehrheit nicht benötigten Manganhydroxyds gar nicht so schnell vor sich geht als man nach dem bloßen Augenschein annehmen könnte. Beobachtungen in einer Dunkelkammer mit der obigen optischen Einrichtung lassen klar erkennen, daß sich noch immer sehr viele Manganhydroxyd-Flocken in Schwebelage befinden, selbst dann, wenn dem Scheine nach die darüber stehende Flüssigkeit völlig klar aussieht.

Man muß sich ferner vor Augen halten, daß in einer Sauerstoff-Flasche, auf deren Boden sich die Manganniederschläge abgesetzt haben, die darüber stehende klare Flüssigkeit völlig sauerstofffrei und deshalb enorm begierig ist, gasförmigen Sauerstoff molekular zu lösen. In der Literatur wird beschrieben, daß von einem sauerstofffreien Wasser die monomolekulare Schicht, welche an Luft angrenzt, sich in winzigen Bruchteilen einer Sekunde (angeblich 0,001 sec) mit Sauerstoff sättigen soll. Schon aus diesem Grunde ist ein rasches Herauslösen des Sauerstoffes aus der Luftblase zu erwarten.

Auch beim Sauerstoff-Zehrungsversuch spielt natürlich das Außerachtlassen der Gasblase eine große Rolle, wie folgende Versuchsergebnisse zeigen.

	mg/l O ₂	mg/l O ₂
Sauerstoffgehalt, Sofortbestimmung	7,1	7,4
nach 24 Std. ohne Einschütteln der Gasblase	5,3	5,7
nach 24 Std. mit Einschütteln der Gasblase	6,5	6,7

Ferner ist zu bedenken, daß der Sauerstoff in der Gasblase von den Mikrolebewesen schon örtlich bedingt nicht ausgenutzt werden kann. Daher liefert diese Bestimmung in Gegenwart einer Blase vermutlich schon aus diesem Grunde keinen einwandfreien Wert mehr.

Schließlich wurde noch versucht, die Umsetzung des Sauerstoffes aus der Gasblase durch Beigabe von Spuren Silbernitrat katalytisch zu beschleunigen, jedoch ohne Erfolg.

Um den Sauerstoff-Verlust bei extremen Verhältnissen zu ergründen, wie es starke Über- und Untersättigungen darstellen, wurde einerseits ein Wasser mit 140 % und andererseits mit 13,5 % Sättigung den bereits erwähnten Versuchsbedingungen unterzogen.

	mg/l O ₂	
Sauerstoffgehalt, Sofortbestimmung	18,5	1,4
ohne Einschütteln der Gasblase	15,8	1,2
mit Einschütteln der Gasblase	18,5	1,4

Wie die analytischen Resultate ergaben, zeigte sich bei der Untersättigung durch Nichtbeachten der Gasblase ein Verlust von 0,2 mg/l O₂, während der Verlust bei der Übersättigung 2,7 mg/l O₂ betrug. Der prozentuelle Verlust ist in beiden Fällen annähernd gleich.

Zusammenfassung

Wenn Sauerstoffproben im Winter aus der kalten Flut gezogen werden, so treten für gewöhnlich nach einiger Zeit Gasblasen in der Flasche auf. Eine Nichtbeachtung derselben führt zu verfälschten Ergebnissen. Um einwandfreie Werte nach der Winkler-Methode zu erhalten, wird folgender Arbeitsgang empfohlen:

Beim Öffnen ist die Flasche schräg zu halten, um dadurch das Entweichen der Gasblase zu verhindern. Nach erfolgter Zugabe der Reagentien ist die Flasche vorsichtig zu schließen. Eine drehende Bewegung der Flasche während 10 min genügt, um den Sauerstoff der Gasblase quantitativ zu erfassen.

Anschrift des Verfassers: Laboratoriumsvorstand Dipl.-Chem. Dr. Karl Knie, Heinz Gams, beide Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung, Wien-Kaisermühlen, Dampfschiffhafen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1960

Band/Volume: [1960](#)

Autor(en)/Author(s): Knie Karl, Gams Heinrich

Artikel/Article: [Die Gasblase in der Sauerstoff-Flasche 51-55](#)