

Fritz Tödt
Elektrochemische Sauerstoffmessungen

Elektrochemische Sauerstoffmessungen

**Konzentrationsmessungen oxydierender und
reduzierender Stoffe durch galvanische Modellelemente**

von

Fritz Tödt

Professor Dr.-Ing. habil., Oberregierungsrat an der Bundesanstalt
für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Mit einem Geleitwort von

Prof. Dr.-Ing. Max Pfender

Präsident der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Mit 237 Abbildungen



Walter de Gruyter & Co., Berlin

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

1958



Copyright 1958 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung, Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp., Berlin — Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der photomechanischen Wiedergabe, der Herstellung von Mikrofilmen und der Übersetzung, vorbehalten — Printed in Germany — Archiv-Nr. 52 11358 Satz: Walter de Gruyter & Co.
Berlin — Druck: Franz Spiller, Berlin

Geleitwort

In dem vorliegenden Buch sind theoretische Erkenntnisse über Vorgänge an Elektroden für das System Sauerstoff, Wasser und Wasserstoffsperoxyd mit entsprechenden Arbeitsvorschriften zusammengefaßt. Eine Sammlung erprobter Anwendungsbeispiele für die elektrochemische Sauerstoffmessung bilden den Hauptinhalt. Die beschriebene Meßmethode wurde von *F. Tödt* zunächst geschaffen, um einen näheren Einblick in die Vorgänge der Korrosion von Metallen durch den im Korrosionsmittel gelösten Sauerstoff zu gewinnen. Im Verlauf der weiteren Entwicklung wurde dieses Verfahren im Rahmen der in der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem, durchgeführten Arbeiten für vielseitige praktische Anwendungen ausgebaut. Es wird heute in der Betriebsüberwachung, zur Schadenverhütung und Substanzerhaltung in gleicher Weise benutzt wie für einschlägige Aufgaben der Forschung. Damit sind für Wissenschaftler und Ingenieure Möglichkeiten vor allem dort zusätzlich erschlossen, wo Chemie, Biologie und Medizin sich berühren. Bereits jetzt ist erkennbar, daß dieses Verfahren zur Erschließung neuer Arbeitsgebiete anregte. So führt diese Arbeit nicht nur in ein vielseitig nutzbares Meßverfahren ein, sondern zeigt auch, wie grundsätzliche Erkenntnisse zu neuen Methoden und Möglichkeiten führen.

Berlin-Dahlem, Mai 1958
Bundesanstalt für Materialprüfung

Prof. Dr. Max Pfender
Präsident

Vorwort

Im Laufe der letzten 10 Jahre wurde im Arbeitsbereich des Verfassers die elektrochemische Sauerstoffmessung für eine Reihe technischer und wissenschaftlicher Anwendungen entwickelt, wobei die kathodische Stromlieferung galvanischer Modellelemente mit ausreichend unpolarisierbarer Anode als Meßprinzip diente. Die Hauptanwendungsgebiete sind folgende: Sauerstoffspuren-Registrierung in Flüssigkeiten (Kesselspeisewasser zur Korrosionsverhütung: Oxyfluxgerät) und Gasen (Schutzgase, Synthesegase: Elcofluxgerät), Abwasserkontrolle (Sauerstofflot, biochemischer Sauerstoffbedarf), Messung der Atmungsgeschwindigkeit von Mikroorganismen, der Photosynthese, des Oxyhämoglobingehaltes, der antibiotischen Wirkung, des Sauerstoffverbrauchs von biologischen Wirkstoffen (Vitamin C), ganz allgemein Messung und Registrierung der Kinetik sauerstoffverbrauchender sowie sauerstoffbildender chemischer Reaktionen usw.

Dazu kommt die Möglichkeit, das galvanische Element im umgekehrten Sinn anzuwenden, d. h. nicht wie bei der elektrochemischen Sauerstoffmessung den Sauerstoff durch kathodische Reduktion zu messen, sondern umgekehrt reduzierende Substanzen, die durch anodische Oxydation oxydiert werden, wie Wasserstoffperoxyd, Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Vitamin C usw. Schließlich ist eine sich noch in der Entwicklung befindliche Sauerstoffmessung am Schluß des Buches mitaufgenommen, bei welcher durch Druck- bzw. Volumenänderungen eine Elektrolyse gesteuert wird, die den verbrauchten Sauerstoff automatisch ergänzt und konstant hält. Auf diese Weise kann im Flüssigkeitsraum und im Gasraum gemessen werden (Atmungsmessung einzelner Insekten).

Da die Ergebnisse in zahlreichen Veröffentlichungen in einer größeren Anzahl verschiedener Zeitschriften verstreut sind, erschien eine Zusammenfassung in Buchform wünschenswert, um so mehr, als die Entwicklung der je nach Anwendungszweck vielseitigen Meßmethoden im Großen und Ganzen als abgeschlossen gelten kann. An den Beginn des Buches ist die Gebrauchsanweisung eines Gerätes gesetzt (Bioflux), welches für die meisten der genannten Anwendungen entwickelt wurde, so daß diese Gebrauchsanweisung einen besonders schnellen Überblick über die Durchführung der Messung und damit auch über die Anwendungsmöglichkeiten vermittelt.

Verzeichnis der Mitarbeiter

Damaschke, Kurt, Dr. agr.,

Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem,
U. d. Eichen 86/87

Husmann, Wilhelm, Dr. Ing.,

Abt.-Vorsteher der Emschergenossenschaft und des Lippeverbandes, Essen-Stadtwald,
Ahornzweig 1

Moyut, Peter, Dr. phil. nat.,

Hartmann & Braun AG, Frankfurt/Main W 13, Gräfrstr. 97

Ohle, Waldemar, Dr.,

Hydrobiologische Anstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Plön/Holstein

Pagel, Hans-Joachim,

Technischer Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem,
U. d. Eichen 86/87

Rohrlich, Matei, Privatdozent Dr.phil.,

Regierungsdirektor in der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Berlin N 65,
Seestraße 11

Schwarz, Wolfram, Dr. rer. nat.,

Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem,
U. d. Eichen 86/87

Stracke, Gerhard, Dr. rer. nat.,

Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Fachgruppe Wasserchemie, Essen, Emscherhaus

Teske, Günter, Dipl.-Ing.,

Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem,
U. d. Eichen 86/87

Tödt, Fritz, Professor Dr. Ing.,

Oberregierungsrat an der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem,
U. d. Eichen 86/87

Wenzler, Ernst, Brauerei-Ingenieur,

Wissenschaftliche Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn/Ingelheim

Zimmermann, Friedrich, Professor Dr. phil.,

Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem,
U. d. Eichen 86/87

Inhaltsübersicht

Bioflux nach <i>Tödt</i>	XIV
I. Allgemeines	1
1. <i>F. Tödt</i> , Prinzip der elektrochemischen Sauerstoffmessung	1
2. <i>F. Tödt</i> , Die praktische Durchführung der elektrochemischen Sauerstoffmessung in einem von der Luft abgeschlossenen Meßgefäß	2
a) p_{H} -Einfluß und Auswahl der Elektroden	2
b) Flüssigkeitsbewegung	2
c) Größe der Meßelektrode und Leitfähigkeit bzw. Salzgehalt	3
d) Anwesenheit von Metallionen	3
e) Temperatur	3
f) Eichung	4
g) Abschließender Hinweis	5
3. <i>W. Schwarz</i> , Die theoretischen Grundlagen der elektrochemischen Sauerstoffmessung nach <i>F. Tödt</i>	5
a) Prinzip der Meßmethode	5
b) Wasserstoffstrom	10
c) Wahl des Elektrolyten	11
d) Wahl der Anode	11
e) Wahl der Kathode	12
f) Wahl des Meßinstrumentes	13
g) Die Temperaturabhängigkeit	13
h) Das Eichen	14
i) Der „Zehrungseffekt“	17
j) Zusammenfassung aller zu beachtenden Bedingungen	19
k) Messung anderer oxydierender oder reduzierender Substanzen	19
l) Elektronische Konstanzhaltung des Potentials der Meßelektrode	20
m) Prinzip eines Potentiostaten	21
n) Vorgänge in der Diffusionsschicht	23
4. <i>F. Tödt</i> , Die historische Entwicklung der elektrochemischen Sauerstoffmessung	24
a) Eigene Arbeiten bzw. von eigenen Arbeiten ausgehende Untersuchungen	24
b) Fremde Arbeiten	26
II. <i>F. Tödt</i> , Chemische Anwendungen der elektrochemischen Sauerstoffmessung	31
1. Die elektrochemische Messung der Oxydationsgeschwindigkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\text{Mn}(\text{OH})_2$ durch gelösten Sauerstoff	31
2. Elektrochemische Messung des an Hämoglobin gebundenen Sauerstoffs	34
3. Die elektrochemische Messung der Oxydation von Glukose und Fruktose durch gelösten Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen, p_{H} -Werten und Zuckerkonzentrationen	35

III. Biologische Anwendungen der elektrochemischen Sauerstoffmessung	42
1. <i>K. Damaschke</i> , Atmungsmessungen von Hefe	42
a) Versuchsmaterial und vergleichende Atmungsmessungen mit der manometrischen und makrometrischen Methode	42
b) Atmungsmessung der Hefe zur Betriebs- und Gütekontrolle	42
c) Der Einfluß von Zuckerzusätzen auf die Hefeatmung	43
d) Einwirkung von Giften auf die Atmung von Hefesuspensionen	50
e) Der Einfluß von Temperatur und pH auf die Hefeatmung	53
f) Hefeatmung bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen	56
2. <i>K. Damaschke</i> , Messung von Sauerstoffumsätzen an Grünalgen	58
a) Messung der Photosynthese und der Atmung	58
b) Über die Einwirkung von Giften auf die Photosynthese und Atmung	60
c) Messung der langsamsten Dunkelreaktion der Photosynthese	63
d) Einwirkung von Giften auf die langsamste Dunkelreaktion der Photosynthese	66
e) Photosynthese unter anaeroben Bedingungen	67
3. Sonstige biologische Anwendungen	70
a) <i>F. Tödt</i> , Die Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffmessung zur Feststellung der antibiotischen Wirkung von Penicillin auf Staphylokokken	70
b) <i>F. Tödt</i> , Die Messung des Sauerstoffverbrauchs enzymatischer Reaktionen	74
c) <i>M. Röhrlich und F. Tödt</i> , Bestimmung der Lipoxydaseaktivität	77
d) <i>F. Tödt</i> , Elektrochemische Sauerstoffmessungen in der Milch	78
e) <i>F. Tödt</i> , Die Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung zur Feststellung der Keimfähigkeit	80
f) <i>F. Tödt</i> , Bier	81
g) <i>F. Tödt</i> und <i>F. Zimmermann</i> , Veratmung von Alkoholen durch Hefe	84
h) <i>F. Tödt</i> , Mäuseascites-Krebszellen	87
IV. Technische Anwendungen	91
1. <i>G. Teske</i> und <i>F. Tödt</i> , Elektrochemische Registrierung sehr geringer Sauerstoffmengen im Kesselspeisewasser	91
2. Sauerstoffmessung in offenen Gewässern (Kontrolle der Verunreinigung durch Abwasser)	103
a) <i>F. Tödt</i> , Das Sauerstofflot (Tauchelektrode) für die Sofortmessung von gelöstem Sauerstoff in verunreinigten Gewässern	103
b) <i>W. Ohle</i> , Das Sauerstofflot, ein wichtiges Meßgerät für Gewässeruntersuchungen	112
c) <i>W. Husmann</i> und <i>G. Stracke</i> , Kontinuierliche Sauerstoffmessung in Fluß- und Abwasser	117
d) <i>F. Tödt</i> und <i>C. Wenzler</i> , Die Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) von Abwässern	121
3. <i>G. Teske</i> , Elektrochemische Sauerstoffmessung in Gasen	126
a) Bekannte Anordnungen zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Gasen auf elektrochemischer Grundlage	126
b) Grundlage und Aufbau der verwendeten Elementanordnung	128
c) Der Aufbau der Sauerstoffspurenanalysatoren	129

d) Der Aufbau von Meßanordnungen für höhere Sauerstoffkonzentrationen	135
e) Allgemeine Eigenschaften der Anordnung	135
f) Spezielle Funktionseigenschaften	138
g) Leistungsfähigkeit und Anwendungsbereiche	145
V. <i>F. Tödt</i> , Spezielle Ausführungsmethoden der elektrochemischen Sauerstoffmessung.	152
1. Intermittierende Messungen	152
2. Elektrochemische Sauerstoffmessungen ohne Elektrolytbewegung	154
3. Messung in organischen Lösungen	156
VI. <i>K. Damaschke</i> , Messung reduzierender Substanzen, insbesondere H_2O_2 , H_2 und Ascorbinsäure	159
1. Messung von H_2O_2	159
a) Messung der Katalaseaktivität von Leberkatalase	162
b) Messung des katalysierten Zerfalls von H_2O_2 durch Blutkatalase	163
c) Messung der Katalaseaktivität in Milch	164
d) Katalasebestimmung in Getreide	166
e) Messung der Bildung von H_2O_2 durch UV- und ionisierende Strahlen	167
2. Messung von Wasserstoff und anderen reduzierenden Substanzen	174
a) Wasserstoffbildung an anaerob inkubierter <i>Chlorella p.</i> bei Belichtung und die Einwirkung von Giften auf diese	174
b) Die Wasserstoffgärung von <i>Chlorella</i> im Dunkeln nach Anaerobiose unter Stickstoff.	179
c) Einfluß von Giften auf die Wasserstoffgärung	181
d) Nachweis eines Hydrogenase-Systems in <i>Chlorella p.</i> durch die Fähigkeit zur anaeroben Nitritreduktion	182
e) Messung von Ascorbinsäure (Vitamin C)	183
VII. Sauerstoffmessung bei konstantem Sauerstoffdruck durch eine automatisch gesteuerte Elektrolyse (verwendbar in flüssigem oder gasförmigem Medium)	187
1. <i>P. Moyal</i> , Elektrolytische Kompensationsmessung	187
2. <i>H. J. Pagel</i> und <i>W. Schwarz</i> , Die Messung des Verbrauches von Stoffen bei konstanter Konzentration	195
a) Problemstellung und Definition	195
b) Das Konsumeterprinzip	195
c) Die Elektrolyse	198
d) Verschiedene Ausführungsformen der Indikatoren (Geber, Fühler).	200
e) Zusammenfassung und Anwendungsmöglichkeiten	205
Autorenverzeichnis	207
Sachverzeichnis	208

BIOFLUX nach Tödt

Apparatur zur einfachen und schnellen elektrochemischen Sauerstoffmessung

1. Meßprinzip

Das Prinzip der elektrochemischen Sauerstoffmessung beruht auf dem Befund, daß die Stromdichte geeignet zusammengestellter galvanischer Elemente unter bestimmten Versuchsbedingungen als exaktes Maß für den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff verwendet werden kann. Gegenüber der chemischen Sauerstoffbestimmung (z. B.

nach Winkler) sind die Einfachheit und Schnelligkeit (sofortiges Ablesen oder automatische Registrierung der Stromstärke) sowie die zeitlich lückenlose Erfassung von Sauerstoffkonzentrationsänderungen bemerkenswert. Das Verfahren hat sich daher in den letzten Jahren wachsend neue teils technisch, teils wissenschaftlich wichtige Anwendungsgebiete erobert.

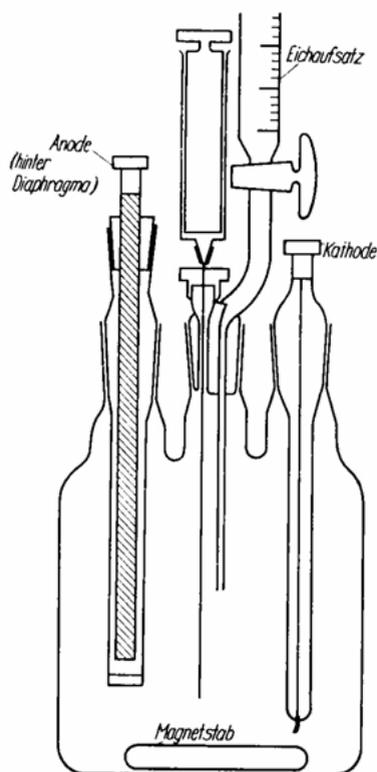


Abbildung A.
Schematische Darstellung des Bioflux

Durch Verwendung von Goldamalgamelektroden als Meßelektroden, welche eine hohe Überspannung haben, kann man in Kombination mit einer Zinkelektrode bei p_H -Werten von 6 bis 7 oder mehr messen, ohne zusätzliche Ströme durch direkte Wasserstoffentwicklung befürchten zu müssen. Zwischen p_H 6 bis 7 und etwa 3,5 ist in Verbindung mit Goldamalgam Eisen und unterhalb p_H 3,5 Blei als Anode brauchbar. Die Anoden werden meist durch ein Diaphragma von der Meßlösung getrennt und meist in einer gesättigten KCl- oder NaCl-Lösung untergebracht. Für Blei wird vorzugsweise Standardacetat als Elektrolyt im Anodenraum verwendet. Die Anoden sollen möglichst so ausgebildet sein, daß sie bis dicht an das Diaphragma heranreichen.

Da es sich bei der elektrochemischen Sauerstoffmessung um die Bestimmung von Diffusionsströmen (Grenz- bzw. Restströme) handelt, muß zur Erzielung quantitativer Ergebnisse eine gleichmäßige Flüssigkeitsbewegung vorhanden sein. Dies wird entweder erreicht durch gleichmäßige Durchströmung (Durchflußgefäß) oder durch eine

in Abbildung A schematisch dargestellte Magnetrührung in einem von der Luft abgeschlossenen Meßgefäß, in welches durch Glasschliffe die eigentliche Meßelektrode (edle Elektrode, Kathode) und die Gegenelektrode (unedle Elektrode, Anode) sowie die zu messenden Lösungen eingefüllt werden.

2. Beschreibung der Apparatur

In der Abbildung B ist die meßfertige Apparatur ohne Thermostaten (Klein-Bioflux) dargestellt. Das Meßgefäß wird in die auf den Magnetrührer aufgesetzte Kunststoffwanne eingesetzt. In der Mitte des Bodens der Kunststoffwanne befinden sich 3 Gummizylinder zur Halterung des Meßgefäßes, welches in 2 Größen mit 50 und 100 ml Inhalt vorgesehen ist. Außer den beiden Einführungsschliffen für die beiden Elektroden sind am Meßgefäß noch 2 weitere Schliffe vorhanden. In den einen dieser Schliffe wird die Eichbürette, deren Wirkungsweise auf Seite XVII beschrieben ist, eingesetzt. Der 4. Schliff dient zur Aufnahme eines Gaseinleitungsrohres oder Thermometers.

Die Kunststoffwanne enthält noch für den Fall, daß ein Thermostat angeschlossen werden soll, ein Zufluß- und ein Abflußrohr. Der Wasserabfluß kann in 2 verschiedenen Höhen eingestellt werden, je nach Verwendung des 50 oder 100 ml enthaltenden Meßgefäßes. Die Thermostatisierung kann auch nach Abbildung C durch ein Kontaktthermometer und einen Heizwiderstand im Meßgefäß selbst stattfinden. Das zur Messung der Stromstärke dienende Meßinstrument ist wasserdicht gekapselt und enthält 8 Stromstärkemeßbereiche von 6 bis 1200 Mikroampere. Ferner ist ein Schalter für Kurzschluß angebracht.

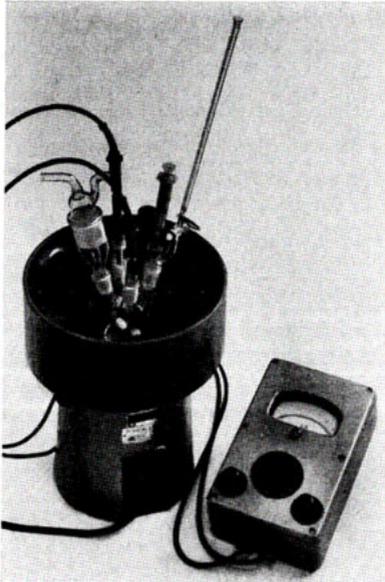


Abbildung B. Klein-Bioflux



Abbildung C. Meßgefäß mit Thermostatisierung

Die Abbildung D zeigt eine Apparatur mit eingebautem Thermostaten und Magnet-rührer (Groß-Bioflux). Elektrodengefäß, Kunststoffwanne und Meßinstrument entsprechen dem Klein-Bioflux. Unten an der Stirnplatte sind die Schalter zum Einschalten des Lichtnetzes, des Thermostaten und des Magnetrührers angebracht.

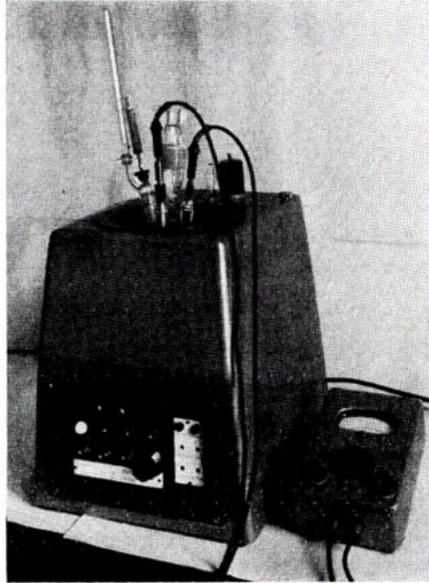


Abbildung D. Groß-Bioflux

3. Inbetriebnahme

a) Klein-Bioflux: Einlegen des Rührstäbchens in das Meßgefäß, Füllen des Meßgefäßes, Einsetzen des Meßgefäßes zwischen die 3 Gummizylinder, Anschließen des Meßinstrumentes an die Elektroden, Einschalten des Magnetrührers. Das Meßinstrument zeigt jetzt den gelösten Sauerstoff an. Es ist zweckmäßig, den Anodenraum einige Zeit vor der Messung mit gesättigter Kaliumchlorid- oder Natriumchloridlösung zu füllen, da eine gewisse Zeit vergehen kann, bis die Lösung das Diaphragma durchdringt und da bis zu diesem Zeitpunkt unter Umständen ein zu hoher innerer Widerstand zu niedrige Anzeigen hervorrufen kann.

b) Groß-Bioflux: Ein Unterschied zum Klein-Bioflux besteht nur darin, daß vorher das Kontaktthermometer auf die gewünschte Temperatur einzustellen ist und daß zur Inbetriebnahme die Schalter auf der Stirnplatte einzuschalten sind. Zum Anheizen des Thermostaten wird die Heizung auf 500 Watt und für den Betrieb auf 100 Watt geschaltet.

4. Eichung

Am Beginn jeder Messung ergibt sich automatisch ein Wert, welcher der bei Luft-sättigung vorhandenen Sauerstoffkonzentration entspricht. Damit ist aber bereits die Beziehung zwischen abgelesener Stromstärke und Sauerstoffkonzentration, also auch die Eichkurve, gegeben. Jetzt braucht nur noch die Elektrodengröße so gewählt zu

werden, daß die Eichkurve linear verläuft, was ohne Schwierigkeiten möglich ist. Es genügt also dann ein Punkt, der Luftsättigungswert, für die Eichung. Der Luftsättigungswert kann stets als exakte Meßgrundlage (oder Vergleichsgröße) benutzt werden. Sollten sich unter ungünstigen Meßbedingungen absinkende Stromwerte zeigen, die ihre Ursache in wenig übersichtlichen Konzentrationsverschiebungen innerhalb der Diffusionsschicht und an der Elektrodenoberfläche haben, wird eine einwandfreie Bestimmung des Luftsättigungswertes dadurch erreicht, daß der Strom nur so lange eingeschaltet bleibt, bis der angezeigte Wert nicht weiter steigt. Dies ist nach 10 bis 20 Sekunden der Fall. Wegen der starken Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der jeweiligen Stellung der Elektroden und weiterer den Diffusionsweg beeinflussenden Faktoren muß der Luftsättigungswert bei jeder Versuchsreihe verschieden sein. Dies berührt jedoch die Genauigkeit der Ergebnisse nicht, da diese auf die unveränderliche Löslichkeit des Sauerstoffs, also eine Naturkonstante, bezogen werden, wie die im nächsten Abschnitt 5 durchgeführte Berechnung zeigt. Bei besonders hohen Anforderungen an die Genauigkeit ist die Luftsättigung auf 760 mm Normaldruck bezogen worden.

Eine weitere Eichung ist jederzeit dadurch möglich, daß man durch Gaseinleiten (z. B. Stickstoff) den Sauerstoff weitgehend austreibt (was in 1 bis 2 Minuten mit Hilfe des Schliffaufsatzes mit Einleitungsrohr erreicht wird) und jetzt bekannte Sauerstoffmengen hinzugibt. Dies geschieht, indem man mit Hilfe der auf dem Meßgefäß in einem Schliff angebrachten graduierten Bürette eine bekannte Anzahl von ml luftgesättigter Lösung zugibt. Dies erfolgt durch eine Injektionsspritze. Die zugefügte Menge wird an der graduierten Bürette abgelesen. Damit hat man die theoretisch zugesetzte Sauerstoffmenge und liest die dazugehörige Stromstärkerhöhung ab. Eine solche Zugabeichung ist in weniger als einer Minute durchführbar und gestattet jederzeit, in dem jeweiligen Meßbereich sich von der Richtigkeit der Eichung zu überzeugen. Die nachstehende Tabelle enthält Luftsättigungswerte bei verschiedenen Temperaturen und Salzgehalten. Wird mit anderen Lösungen gearbeitet, so kann der Luftsättigungswert mit der üblichen Sauerstoffmessung nach Winkler festgestellt werden.

Luftsättigungswerte in mg/Sauerstoff im Liter Lösung

t	H ₂ O	0,1 n	1 n KCl	1 n Na ₂ SO ₄	1% Phosphatlg.
20	9,1	8,6	6,9	6,3	8,4
30	7,5	7,1	6,0	5,45	7,0
40	6,4	6,1	5,2	4,8	6,1
50	5,5	5,2	4,6	4,2	5,2

5. Bisherige Ergebnisse und Berechnung der Q_{O_2} -Werte

Die offenbar größte und wichtigste Anwendungsmöglichkeit der elektrochemischen Sauerstoffmessung besteht in der Messung des Sauerstoffverbrauchs durch die Atmung von Mikroorganismen. Alle Einflüsse, welche die Atmung herabsetzen oder beschleunigen, sind auf diese Weise meßbar [7] (Messung der Gifteinwirkung, Abbildung E sowie der Atmungsbeschleunigung [7] Abbildung F). Nach Warburg wird die Atmung als Q_{O_2} -Wert angegeben (mm^3 verbrauchter Sauerstoff pro Stunde und mg Trockensubstanz). Die Umrechnung der am Stromanzeigeelement abgelesenen Werte in Q_{O_2} kann folgendermaßen vorgenommen werden: Durch die Ablesungen erhält man zunächst den Stromabfall in Mikroampere/Minute. Die bei Luftsättigung und 20° C im Liter gelöste Sauerstoffmenge von $8400 \mu\text{g}$ (nach der Tabelle in 1%,igem

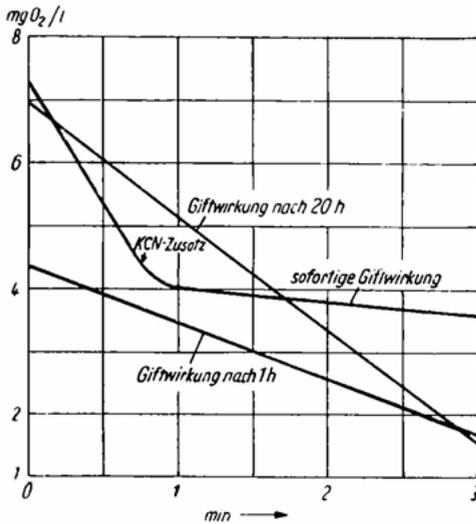


Abbildung E. Vergiftung von Hefe durch KCN.
 1^o/₁₀ Hefe + 1^o/₁₀ Glukose, 5 · 10⁻⁴ molar KCN

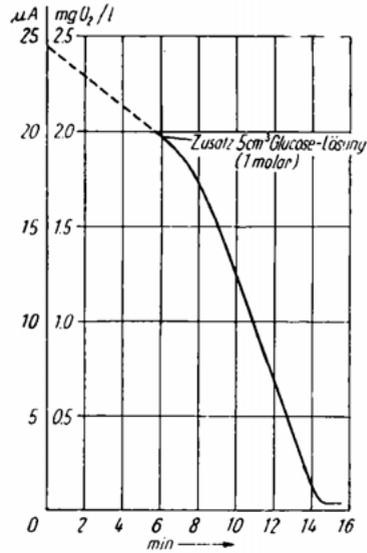
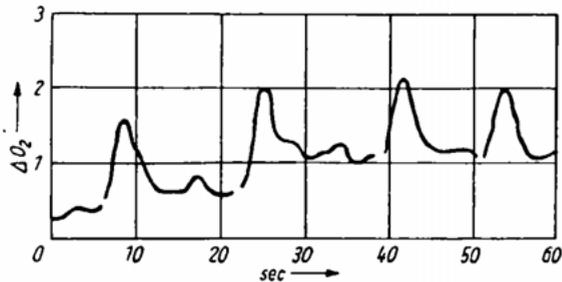


Abbildung F. Atmungsbeschleunigung der Grünalge Chlorella durch Glukose-Zusatz

Abbildung G. Photosynthese durch Elektronenblitze von 2 · 10⁻² sec



Phosphatpuffer) liefert, durch die bei Luftsättigung abgelesenen Mikroampere dividiert, den Sauerstoffgehalt pro Mikroampere Stromstärkeänderung, bezogen auf einen Liter. Dieser ergibt mit den abgelesenen Mikroampere pro Minute multipliziert die Sauerstoffänderung in µg Sauerstoff pro Minute und Liter. Um den Q_{O₂} zu erhalten, muß man jetzt noch mit 60 (Umrechnung von Minuten in Stunden) und 0,7 (Umrechnung von µg in mm³) multiplizieren und durch das Trockengewicht n mg pro Liter dividieren. Die gesamte Ausrechnung läßt sich durch die folgende Formel ausdrücken:

$$\frac{\text{Abgelesene Mikroampere pro Minute} \cdot 8400 \cdot 60 \cdot 0,7}{\text{Mikroampere bei Luftsättigung} \cdot \text{Trockengewicht in mg/Liter}}$$

Sämtliche Größen außer den abgelesenen Mikroampere pro Minute sind bei einer Versuchsreihe gleich, so daß sich für jede Versuchsreihe ein einfacher Faktor ergibt, mit welchem die abgelesenen Mikroampere pro Minute zu multiplizieren sind, um den

Q_{O_2} -Wert zu erhalten. Die zu messenden Organismenkulturen können, wie bei der Eichung beschrieben, mit der Injektionsspritze quantitativ zugegeben werden. Auch die Photosynthese ließ sich in sehr einfacher Weise elektrochemisch messen. So konnte auf diesem Wege die durch die Grünalge *Chlorella* photosynthetisch entstandene Sauerstoffmenge bereits im Laufe weniger Sekunden durch ein schreibendes Galvanometer quantitativ registriert werden [7] (Abb.G). Die Empfindlichkeit im

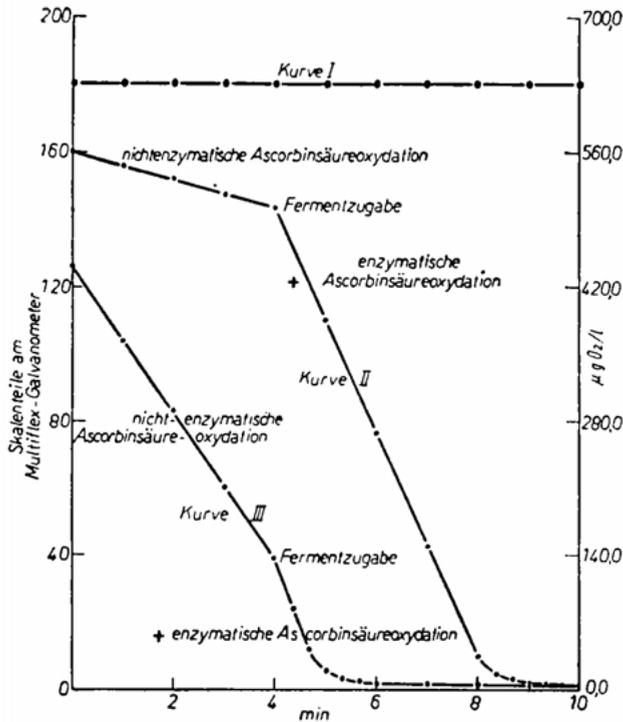


Abbildung H. Verfolgung des Reaktionsverlaufs der nichtenzymatischen und der enzymatischen Ascorbinsäureoxydation durch Kartoffelphenoloxylaselösung

Bereich geringer Sauerstoffgehalte ist praktisch unbegrenzt. Als weiteres Beispiel sei noch der durch Kartoffelphenoloxylase gesteigerte Sauerstoffverbrauch von Ascorbinsäure (Vitamin C) angeführt [6] (Abb. H). Die Messung ist auch in alkoholischen Lösungen und Mischungen von Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln möglich [22]. Außer Sauerstoff läßt sich mit derselben Apparatur unter Verwendung besonderer Elektroden auch der Gehalt an Wasserstoffperoxyd (Katalasewirkung) und gelösten Peroxyden messen, ohne daß der gelöste Sauerstoff die Messungen stört [18].

Das Verfahren gestattet es, den Verlauf sämtlicher Reaktionen zu registrieren, bei denen Sauerstoff entsteht oder verbraucht wird. So wurde die Sauerstoffaufnahme von zweiwertigem Eisen- und Manganhydroxyd in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, insbesondere vom p_H -Wert, elektrochemisch gemessen. Die Ergebnisse zeigen sehr anschaulich, in welcher Weise man in kürzester Zeit mit einem Minimum an experimentellem Aufwand den kinetischen Verlauf solcher Vorgänge erfassen kann [4].

Literatur

- [1] K. Damaschke, F. Tödt, D. Burk u. O. Warburg, An electrochemical demonstration of the energy cycle and maximum quantum yield in photosynthesis, *Biochim. biophysica Acta* **12**, 347 (1953).
- [2] F. Tödt, R. Lenschau, W. Neudert u. K. Junkmann, Anwendung der elektrochem. O_2 -Messung zur Beobachtung bakteriologischer Stoffwechselfvorgänge, *Z. Naturforsch.* **9b**, 607 (1954).
- [3] F. Tödt, K. Damaschke u. L. Rothbühr, Die elektrochemische Messung von Sauerstoff-Umsätzen bei der Photosynthese, *Biochem. Z.* **325**, 210—222 (1954).
- [4] F. Tödt u. K. Stoklossa, Elektrochemische Messung der Oxydationsgeschwindigkeit von $Fe(OH)_2$ und $Mn(OH)_2$ durch gelösten Sauerstoff, *Z. Elektrochem.* **58**, 354—359 (1954).
- [5] F. Tödt, R. Leschber u. H. Tarnow, Betriebskontrolle durch elektrochemische Messung der Atmungsgeschwindigkeit von Hefesuspensionen, *Z. Naturforsch.* **9b**, 743 (1954).
- [6] G. Schenck u. G. Berg, Über die Bestimmung der enzymatischen und nichtenzymatischen Oxydation der Ascorbinsäure mit Hilfe der elektrochemischen Sauerstoffmessung nach F. Tödt, *Med. Mschr.*, H. 10, 667—669 (1955).
- [7] F. Tödt, Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffmessung, *Angew. Chemie*, **9/10**, 266 bis 270 (1955).
- [8] K. Damaschke, L. Rothbühr u. F. Tödt, Photosynthese unter anaeroben Bedingungen, *Z. Naturforsch.* **10b**, 572—578 (1955).
- [9] K. Damaschke, L. Rothbühr u. F. Tödt, Über die Ausbildung der Giftwirkung verschiedener Gifte aus *Chlorella pyrenoidosa* im ersten Zeitraum, *Z. Naturforsch.* **10b**, 215—222 (1955).
- [10] K. Damaschke, L. Rothbühr u. F. Tödt, Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffmeßmethode für Messungen in biologischen Medien und ihre Ausführung, *Biochem. Z.* **326**, 424—432 (1955).
- [11] W. Schwarz, Zur elektrochemischen Sauerstoffmessung nach F. Tödt, *Werkstoffe u. Korrosion*, H. 11, 527—535 (1955).
- [12] F. Tödt, Neue Ergebnisse elektrochemischer Sauerstoffmessungen, *DECHEMA-Monographien*, 1956.
- [13] K. Damaschke u. F. Tödt, Anwendung der elektrochemischen H_2O_2 -Messung auf die Verfolgung des katalysierten Zerfalls von H_2O_2 durch Blutkatalase, *Z. Naturforsch.* **11b**, H. 11 (1956).
- [14] K. Damaschke u. F. Tödt, Messung des an Hämoglobin gebundenen Sauerstoffs auf elektrochemischem Wege, *Z. Naturforsch.* **11b**, H. 12 (1956).
- [15] F. Tödt u. G. Woldt, Über elektrochemische Sauerstoffmessungen in Zuckersäften, *Z. Zuckerind.* **11** (1956).
- [16] M. Rohrlich, F. Tödt u. G. Ziehmann, Elektrochemische Methode zur Bestimmung der Lipoxydaseaktivität in Getreide und Getreideprodukten, *Fette, Seifen, Anstrichmittel, Ernährungsindustrie* **58** (1956).
- [17] F. Tödt u. H.-J. Delavier, Die elektrochemische Messung der Oxydation von Glukose und Fruktose durch gelösten Sauerstoff, *Z. Zuckerind.* **3** (1957).
- [18] K. Damaschke u. F. Tödt, Haltbarkeitskontrolle der Milch durch Messung der Keimzahl und der Katalaseaktivität mittels der elektrochemischen O_2 - und H_2O_2 -Meßmethode. *Milchwissenschaft* **89** (1957).
- [19] K. Damaschke, R. Lorenz u. F. Tödt, Über den Einfluß von Zuckerzusätzen auf die Atmungsgeschwindigkeit von Hefesuspensionen. *Z. Naturforsch.* **12b**, 320 (1957).
- [20] F. Tödt u. K. Damaschke, Die Hefeatmung bei sehr geringen O_2 -Konzentrationen. *Z. Naturforsch.* **12b**, 680 (1957).
- [21] F. Tödt u. F. Zimmermann, Elektrochemische Messung der Atmungsgeschwindigkeit von Hefesuspensionen in verschiedenen Pufferlösungen und bei verschiedenen p_H -Werten. *Z. Zuckerind.* **271** (1957).
- [22] F. Tödt u. W. Pietrulla, Über die Durchführung elektrochemischer O_2 -Messungen in alkoholischen Lösungen und organischen Lösungsmittelgemischen. *Z. Naturforsch.* **12b**, 593 (1957).

I.

Allgemeines

1. F. Tödt, Prinzip der elektrochemischen Sauerstoff-Messung

Das Prinzip der elektrochemischen Sauerstoff-Messung beruht auf dem Befund, daß die Stromdichte geeignet zusammengestellter galvanischer Elemente unter bestimmten Versuchsbedingungen als exaktes Maß für den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff verwendet werden kann. Gegenüber der chemischen Sauerstoff-Bestimmung (z. B. nach *Winkler*) sind die Einfachheit und Schnelligkeit (sofortiges Ablesen oder automatische Registrierung der Stromstärke) sowie die zeitlich lückenlose Erfassung von Sauerstoffkonzentrationsänderungen bemerkenswert. Das Verfahren hat sich daher in den letzten Jahren wachsend neue teils technisch, teils wissenschaftlich wichtige Anwendungsgebiete erobert.

Es handelt sich bei der elektrochemischen Sauerstoffmessung um die Feststellung eines Grenzstromes, bei welchem die Diffusion des Sauerstoffs an die edlere Elektrode als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist. Daher hängt die Stromstärke nur von der Sauerstoffdiffusion ab. Eine konstante Diffusionsgeschwindigkeit ist daher die erste Voraussetzung für eine quantitative und reproduzierbare elektrochemische Sauerstoffmessung.

Eine direkte potentiometrische Sauerstoff-Messung scheitert daran, daß an einer Sauerstoff-Elektrode (z. B. an einer in einen Sauerstoff-haltigen Elektrolyten tauchenden Platin-Elektrode) sich kein konstantes Potential einstellt. Dagegen ist die Stromlieferung galvanischer Elemente für quantitative Sauerstoff-Bestimmungen verwendbar, wenn durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen der einzige stromliefernde Vorgang die Reduktion des gelösten Sauerstoffs an der edleren Elektrode ist. Diese kathodische Sauerstoff-Reduktion wird in der Elektrochemie als Depolarisation bezeichnet. Der primäre Vorgang besteht darin, daß sich das unedlere Metall des galvanischen Elements unter Bildung von Metallionen auflöst und die hierbei frei gewordenen Elektronen an der edleren Elektrode den Sauerstoff reduzieren. (Neutralisation der kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffionen zu atomarem Wasserstoff, welcher den Sauerstoff reduziert oder OH-Ionenbildung aus Elektronen, Sauerstoff und Wasser.) Für die Praxis der elektrochemischen Sauerstoff-Messung kann der Mechanismus der kathodischen Sauerstoff-Reduktion als bedeutungslos angesehen werden. Wesentlich ist nur, daß zwischen dem elektrochemischen Sauerstoff-Umsatz und der gemessenen Stromstärke tatsächlich eine exakte und reproduzierbare Beziehung besteht. Das trifft zu, wenn die folgenden Bedingungen eingehalten werden.

Das Kathodenpotential darf nicht so unedel werden, daß eine Stromlieferung durch eine direkte Wasserstoff-Entwicklung eintreten kann. Die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Grenzpotentiale, bei denen nach der Spannungsreihe theoretisch eine gasförmige Wasserstoff-Entwicklung gerade eben beginnen kann, ergeben sich durch Multiplikation des p_H -Wertes der zu messenden Lösung mit 58 Millivolt. Bei einem p_H -Wert 7 ist man also bei Kathodenpotentialen, die edler sind als $7 \times 58 = 406$ Millivolt (bezogen auf das Normalwasserstoffpotential) absolut sicher vor zu hohen Strömen infolge von Wasserstoff-Entwicklung. Eine Überspannung

verschiebt dieses Grenzpotential nach der unedlen Seite. Eine gleiche Verschiebung tritt dadurch ein, daß durch den kathodischen Strom die Lösung unmittelbar an der Elektrodenfläche alkalisch wird.

Das Potential der Sauerstoff-Meßelektrode muß immer so groß bleiben, daß ein für die Messung ausreichender Sauerstoff-Strom fließen kann. Das ist dann der Fall, wenn die Anode genügend unpolarisierbar bleibt, also sich nicht im Laufe der Zeit veredelt. Weiterhin dürfen keine Ionen mit kleiner Abscheidungsspannung wie z. B. Kupfer-Ionen, anwesend sein, da diese eben neben dem Sauerstoff-Strom einen zusätzlichen Strom bewirken. Die Messung muß ferner unabhängig vom pH-Wert sowie von der Anwesenheit irgendwelcher im Elektrolyten gelösten Substanzen verlaufen, was innerhalb sehr weiter Grenzen der Fall ist. Schließlich müssen die Elektroden so ausgewählt sein, daß eine lineare Beziehung zwischen abgelesener Stromstärke und Sauerstoffkonzentration vorhanden ist.

Die verschiedenen Voraussetzungen für das Gelingen der elektrochemischen Sauerstoffmessung lassen sich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll, überraschend leicht erfüllen.

2. F. Tödt, Die praktische Durchführung der elektrochemischen Sauerstoffmessung in einem von der Luft abgeschlossenen Meßgefäß

a) pH-Einfluß und Auswahl der Elektroden [1]

Als Meßelektroden (edlere Elektroden) wurden bisher Platin, Gold, Nickel, Silber und Goldamalgam und als Bezugs elektroden (unedlere Elektroden, Anoden) Zink, Eisen und Blei verwendet. Während in alkalischen Lösungen alle Elementkombinationen im großen und ganzen brauchbar sind, muß bei Platin-Eisen bereits bei schwach saurer Reaktion (unterhalb $pH = 6$) mit zusätzlichen Strömen infolge direkter Wasserstoff-Entwicklung gerechnet werden. Daher ist Eisen in diesem Fall durch Blei zu ersetzen. Bei Gold ist die Überspannung höher als bei Platin, so daß die Gefahr von Wasserstoff-Strömen verringert ist. Bei Platin, Gold und Nickel kann die Messung erst dann begonnen werden, wenn sich bei konstantem Sauerstoff-Gehalt ein konstanter Strom eingestellt hat. Der Grund hierfür ist die unvermeidliche Bedeckung mit Sauerstoff (Oxyd-Haut), welche erst kathodisch reduziert werden muß. Vor Beendigung dieses Vorganges werden zu hohe Ströme gefunden. Man kann vor der Messung den Sauerstoff-Überschuß durch genügend langes Kurzschließen der Elemente beseitigen. Praktisch frei von dieser Störung ist die Goldamalgam-Elektrode, bei welcher bereits nach 15 sec ein weitgehend stabiler Wert sich eingestellt hat.

Durch Verwendung von Goldamalgam-Elektroden als Meßelektroden, welche eine hohe Überspannung haben, kann man in Kombination mit einer Zink-Elektrode bei pH-Werten von 6 oder mehr messen, ohne zusätzliche Ströme durch direkte Wasserstoff-Entwicklung befürchten zu müssen. Zwischen pH 6 und 3,5 ist in Verbindung mit Goldamalgam Eisen und unterhalb pH 3,5 Blei als Anode brauchbar. Die Anoden werden meist durch ein Diaphragma von der Meßlösung getrennt und vorzugsweise in einer gesättigten KCl oder NaCl-Lösung untergebracht. Für Blei wurde Standardacetat als Elektrolyt im Anodenraum verwendet. Die Anoden sollen möglichst so ausgebildet sein, daß sie bis dicht an das Diaphragma heranreichen. Die Anordnung ist grundsätzlich erst dann meßfertig, wenn sich ein konstanter Strom eingestellt hat.

b) Flüssigkeitsbewegung

Wie im Abschnitt V, 2 gezeigt wird, kann zwar die elektrochemische Sauerstoffmessung auch in ruhender Lösung durchgeführt werden. Der Nachteil ist hierbei aber, daß

man verhältnismäßig lange warten muß, bis die zu Beginn der Messung vorhandene Flüssigkeitsbewegung aufgehört hat. Bis zu diesem Zeitpunkt geht die Stromstärke um das Vielfache zurück. Außerdem tritt bei der geringsten Flüssigkeitsbewegung eine Erhöhung der Stromstärke ein, welche eine Messung unmöglich macht. Es wird daher fast ausschließlich bei einer konstanten Flüssigkeitsbewegung gearbeitet. Dies wird entweder erreicht durch gleichmäßige Durchströmung (Durchflußgefäß) oder durch eine in Abb. 1 schematisch dargestellte Magnetrührung in einem von der Luft abgeschlossenen Meßgefäß, in welches durch Glasschliffe die eigentliche Meßelektrode (edlere Elektrode, Kathode), die Gegenelektrode (unedlere Elektrode, Anode) sowie eine Zugabevorrichtung (Zugabeeichung, quantitative Zusätze) eingeführt wird.

Zur Erzielung einer für quantitative Messungen genügend konstanten Diffusionsgeschwindigkeit mußte erst eine langwierige Entwicklungsarbeit geleistet werden, wenn die Messungen nicht im Durchfluß, sondern in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen durchgeführt werden (Entwicklung eines Magnetrührers mit ausreichend konstanter, vom Lichtnetz unabhängiger Tourenzahl, optimale Gestaltung und Halterung des Elektrodengefäßes (Abb. B, S. XV).

c) Größe der Meßelektrode und Leitfähigkeit bzw. Salzgehalt [2]

Bei einem Salzgehalt von 200 mg/l erhält man bei etwa 0,1 cm² Elektrodengröße bis zur Luft-sättigung lineare Eichkurven. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration sinkt der Einfluß des Salzgehaltes, so daß man beim Arbeiten mit niedrigem Sauerstoff-Gehalt die Empfindlichkeit der Messung durch Vergrößerung der Meßelektrode steigern kann. Da die Salzgehalte fast immer etwa 1000 mg Salz im Liter oder mehr betragen, ist eine Einschränkung der Anwendungen durch zu niedrige Leitfähigkeit nicht vorhanden. Je nach Salzgehalt und gewünschter Empfindlichkeit kann die Elektrodengröße zwischen wenigen mm² und mehreren 100 cm² schwanken. Im Bereich geringer Sauerstoffkonzentrationen kann auf diese Weise eine beliebig hohe Empfindlichkeit erreicht werden (S. 130 und 134).

d) Anwesenheit von Metallionen

Eine wesentliche Fehlerquelle, welche jedoch bei Kurzversuchen praktisch nicht stört, ist die Anwesenheit direkt abscheidbarer Metallionen, z. B. Kupferionen. Es konnten bisher in sämtlichen sehr verschiedenen gelagerten Fällen elektrochemische Sauerstoff-Messungen bei Verwendung von doppelt destilliertem praktisch Schwermetall-freiem Wasser ohne besondere Schwierigkeit ausgeführt werden.

e) Temperatur

Sämtlichen Elementkombinationen gemeinsam ist der Einfluß der Temperatur und Flüssigkeitsbewegung. Pro Grad Temperatursteigerung erhöhen sich die gemessenen Werte um 2 bis 3%, so daß für genaue Messungen konstante Temperaturen notwendig sind.

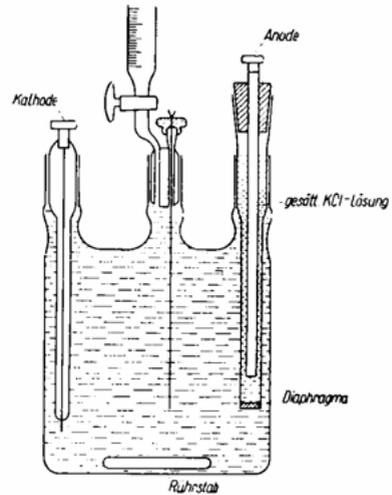


Abb. 1. Schema des Meßgerätes

f) Eichung [1]

Am Beginn jeder Messung ergibt sich automatisch ein Wert, welcher der bei Luft-sättigung*) vorhandenen Sauerstoffkonzentration entspricht**). Damit ist aber bereits die Beziehung zwischen abgelesener Stromstärke und Sauerstoffkonzentration, also auch die Eichkurve, gegeben. Nach Abschnitt I, 2, c braucht nur die Elektrodengröße so gewählt zu werden, daß die Eichkurve linear verläuft, was ohne Schwierigkeiten möglich ist. Es genügt also dann ein Punkt, der Luftsättigungswert, für die Eichung. Trotzdem sollen im folgenden die verschiedenen weiteren Eichmöglichkeiten beschrieben werden.

Eichung mit der Winklermethode: Man bestimmt zunächst den ursprünglich vorhandenen Sauerstoffgehalt (Luftsättigungswert 9,3 mg Sauerstoff im Liter bei 20° C) nach der Winkler-Methode, setzt dann durch Stickstoff- oder Kohlensäure-Einleiten den Sauerstoff-Gehalt herab und ermittelt jedesmal wieder den Sauerstoff nach *Winkler* sowie die zugehörigen Stromwerte. Dieses von uns kaum noch benutzte Eichverfahren ist umständlich und hat den Nachteil, daß gerade bei den immer mehr in den Vordergrund tretenden biochemischen und biologischen Anwendungsgebieten die Winkler-Methode in den meisten Fällen versagt.

Gaseichung: Wesentlich einfacher ist das Durchleiten von Gasen mit bekanntem Sauerstoffgehalt durch die Lösung. Man kann zwei Gase bekannten Sauerstoffgehalts (z. B. Luft und Reinstickstoff) miteinander mischen und durch die Flüssigkeit leiten. Da einem bekannten O₂-Gehalt des Gases ein bestimmter O₂-Gehalt der Flüssigkeit entspricht, ist die Eichung hierdurch gegeben.

Zugabeeichung: Die bei weitem eleganteste und einfachste Eichung besteht in der Zudosierung einer Lösung mit bekanntem Sauerstoffgehalt mit einer mittels Schlift ausgesetzten Pipette. Diese Methode ist so lange ohne Korrektur anwendbar, als die zugesetzte Menge klein im Verhältnis zum Gefäßvolumen ist. Benutzt man für die Eichung luftgesättigte Lösung, so muß man durch Einleiten eines sauerstofffreien Gases (z. B. Stickstoff) zunächst den Sauerstoff weitgehend austreiben, was bei Verwendung des in Abb. A gezeigten Schliffaufsatzes in 1 bis 2 Minuten möglich ist. Will man, was jedoch nur in besonderen Fällen nötig ist, bei der Eichung höhere Sauerstoff-Gehalte in der Lösung erhalten, dosiert man Sauerstoff-gesättigte wäßrige Lösungen (40 mg O₂/l) oder Sauerstoff-gesättigte Methanol-Lösung (230 mg O₂/l). Bei Sauerstoff-Sättigung der Zugabelösung muß für die Aufrechterhaltung der Sauerstoff-Atmosphäre im Zugabefäß gesorgt werden. Die Zugabeeichung gestattet es, zu jedem Zeitpunkt sich durch Zudosierung praktisch ohne Zeitverlust von der Richtigkeit der Eichung zu überzeugen. Für bestimmte elektrochemische Fragestellungen, welche über die meist ausreichende rein empirische Eichung hinausgehen, ist die Aufnahme von Stromdichtepotentialkurven wichtig. Für die praktische Durchführung ist jedoch die Eichung ausreichend.

*) Die Luftsättigungswerte bei verschiedenen Temperaturen und Salzgehalten enthält die Tabelle, die in der am Schluß des Buches wiedergegebenen Gebrauchsanweisung des Bioflux vorhanden ist.

**) Der Luftsättigungswert kann stets als exakte Meßgrundlage (oder Vergleichsgröße) benutzt werden. Sollten sich unter ungünstigen Meßbedingungen absinkende Stromwerte zeigen, die ihre Ursache in wenig übersichtlichen Konzentrationsverschiebungen innerhalb der Diffusionsschicht und an der Elektrodenoberfläche haben, kann mittels der unter Abschnitt V, 1 beschriebenen intermittierenden Meßmethode eine einwandfreie Bestimmung des Luftsättigungswertes erreicht werden (10 bis 20 Sekunden nach Stromeinschalten Ablesung des angezeigten Wertes).