Auskunft: 25.10.2026, 21:15

Das „blaue Rätsel“:
Warum die Reihenfolge beim Verdünnen 40 % H2 kostet

Kurzfassung

1. Gelöster Sauerstoff im Verdünnungswasser verbraucht Wasserstoff.
   Die Rechnung ergibt dabei 43–48 % Verlust (≈ 6,3–6,8 statt 12 Tropfen) und passt sehr gut zu den gemessenen 7 Tropfen.
2. Die Originalstudie zum Methylenblau-Platin-Reagenz (Seo et al. 2012, Hersteller MiZ) zeigt den Sauerstoff-Effekt beim Verdünnen ausdrücklich. Die Autoren schreiben, gelöster O2 „konkurriert mit Methylenblau (MB), wenn H2 an der Platin-Oberfläche Methylenblau reduziert“.
3. Dieselben Daten zeigen aber: Ist der Sauerstoff schon vor dem ersten Tropfen da (also wie in Reihenfolge (A), reagieren während der Titration nur etwa 10–20 % davon. Für den Versuch ergibt das unter 1 Tropfen Verlust, und das passt genau zu den gemessenen 12 Tropfen.
4. In Reihenfolge (B) reagiert der Sauerstoff dagegen fast vollständig (≈ 90 %). Die wahrscheinlichste Ursache: Im Becher sind dann schon „scharfer“ Platin-Katalysator mit Wasserstoff auf der Oberfläche und farbloses Leuko-Methylenblau vorhanden, aber kein blaues Methylenblau, das mit dem Sauerstoff konkurrieren könnte. Das ist eine plausible Erklärung, aber nicht in der Literatur belegt. Mineralien und Chlor scheiden rechnerisch praktisch aus.
5. Fürs Messen heißt das: am besten gar nicht verdünnen und lieber ein kleineres Volumen unverdünnt titrieren (3 ml, 1 Tropfen ≈ 0,2 ppm). Wenn doch verdünnt wird, dann nur mit abgekochtem, abgedeckt abgekühltem Wasser, immer das Wasser zum Verdünnen zuerst in den Becher, und zügig titrieren.

---

1. Was im Reagenz steckt und wie es reagiert

Zusammensetzung (Originalrezept MiZ, Seo et al. 2012): 0,3 g Methylenblau in 98,9 g Ethanol (98 %) gelöst, dazu 0,8 g einer 2-%-Suspension von kolloidalem Platin (Tanaka Kikinzoku), zusammen 100 g. Ein Tropfen wiegt 17 mg (≈ 0,02 ml) und enthält 0,16 µmol Methylenblau. Das Reagenz ist also zu etwa 97 % Ethanol. Pro Tropfen kommen ≈ 2–3 µg Pt in die Probe, wenn die Platin-Angabe auf die Suspensionsmasse bezogen ist.

Anmerkung: Die Herstellerangabe für H2Blue (1 Tropfen in 6 ml ≈ 0,1 ppm) entspricht ≈ 0,30 µmol H2 pro Tropfen, also etwa doppelt so viel wie im Studienrezept (0,16 µmol MB → ≈ 0,054 ppm in 6 ml). Das heutige Handelsprodukt ist demnach vermutlich höher konzentriert oder hat größere Tropfen. Das ist ein Schluss aus den Zahlen, keine Herstellerangabe. Am Prinzip ändert es nichts.

Reaktion: MB (blau) + H2 → Leuko- Methylenblau (farblos), im Verhältnis 1 : 1, katalysiert an der Platin-Oberfläche. Solange H2 im Überschuss ist, entfärbt sich jeder Tropfen. Der Endpunkt ist

erreicht, wenn MB im Überschuss ist und das Blau bleibt.

Validierung: Seo et al. haben die Titration gegen eine elektrochemische H2-Elektrode (DKK-TOA DHD1-1) geprüft und eine sehr gute Übereinstimmung gefunden (r = 0,9998, Steigung 1,046 bei O2-armem Wasser). Die Wassertemperatur hatte keinen signifikanten Einfluss (p = 0,21). Der gelöste Sauerstoff (DO) dagegen schon (p = 0,006), ebenso die Wechselwirkung H2 × DO (p = 0,012).

Der entscheidende Befund aus der Studie (Tabellen 1 und 2)

Die Autoren haben H2-gesättigtes Wasser mit normalem, luftgesättigtem Reinstwasser verdünnt. Dabei wurde **zuerst verdünnt und dann titriert**, also wie in der Reihenfolge (A).

Verdünnung	**H2 Elektrode (mg/l)**	**H2 aus Tropfen (mg/l)**	**DO (mg/l)**	**Verlust**	**Anteil des O2, der reagiert hat***
0,3 mM	0,615	0,57	1,6–2,3	≈ 7 %	≈ 15–20 %
0,2 mM	0,41	0,375	2,1–2,4	≈ 9 %	≈ 10–12 %
0,1 mM	0,21	0,135	3,0–4,4	≈ 35 %	≈ 15–20 %
O2-reguliert (DO 0,6–0,9)	0,19–0,61	0,18–0,63	0,6–0,9	≈ 0–5 %	—

*Eigene Rechnung: H2-Verlust in mmol/l geteilt durch 2, dann geteilt durch das vorhandene O2 in mmol/l.

In der Studie wird also **nur ein kleiner Teil des Sauerstoffs (≈ 10–20 %)** während der Titration verbraucht, wenn der Sauerstoff von Anfang an in der Probe ist. Der Verlust fällt nur dann groß aus, wenn das Verhältnis O2 : H2 hoch ist (Zeile 0,1 mM: O2 ≈ H2). Zitat der Autoren: *„DO as an oxidant would compete with Methylenblau when molecular hydrogen reduces Methylenblau on the surface of Pt.“*

2. Stöchiometrie nachgerechnet

O2-Löslichkeit (luftgesättigt, Meereshöhe): 9,1 mg/l bei 20 °C, 8,3 mg/l bei 25 °C. Destilliertes Wasser aus dem Kanister ist praktisch immer luftgesättigt, Leitungswasser ebenso (meist 8–10 mg/l, im Winter kälter und damit mehr). Für den Sauerstoff macht es also keinen Unterschied, ob destilliert oder Leitungswasser. Das passt zur Beobachtung, dass beides gleich wirkt.

Größe	**Rechnung**	**Ergebnis**
O2 in 3 ml (20 °C)	3 ml × 9,1 mg/l = 27,3 µg ÷ 32 g/mol	**0,85 µmol** (bei 25 °C: 0,78 µmol)
H2 in 3 ml mit 2,4 ppm	7,2 µg ÷ 2,016 g/mol	**3,57 µmol**
H2 pro Tropfen (Herstellerangabe)	0,1 mg/l × 6 ml = 0,6 µg	**0,30 µmol** (Kontrolle: 3,57 ÷ 0,30 ≈ 12 Tropfen ✓)
Maximaler H2-Verbrauch (2 H2 + O2 → 2 H2O)	2 × 0,78–0,85 µmol	**1,55–1,70 µmol = 43–48 %**

Größe	Rechnung	Ergebnis
Erwartete Tropfen, wenn alles O2 reagiert	12 × (1 − 0,43…0,48)	**6,3–6,8 Tropfen**
Gemessen (b)	7 Tropfen → 5 Tropfen fehlen = 1,5 µmol H2 = 0,75 µmol O2	**≈ 88–96 % des O2 hat reagiert**
Erwartung (a) nach den Studiendaten (10–20 % O2-Umsatz)	0,08–0,17 µmol O2 → 0,17–0,34 µmol H2	**0,6–1,1 Tropfen Verlust → 11–12 Tropfen** ✓

Die Versuch in der Fragestellung stimmt also, und sie erklärt Reihenfolge (B) fast exakt. Die Studie liefert zugleich die Zahlen dafür, warum Reihenfolge (A) „korrekt“ aussieht: Dort fehlt im Mittel unter 1 Tropfen, und das liegt unterhalb der Ablesegenauigkeit.

Andere Oxidationsmittel sind dagegen bedeutungslos. Chlor im Leitungswasser (≤ 0,3 mg/l Cl2) bringt in 3 ml ≈ 0,013 µmol mit, das sind < 0,1 Tropfen. Mineralien wie Ca, Mg und Hydrogencarbonat sind nicht redoxaktiv gegenüber H2/MB. Nitrat und Eisen(III) kommen in Trinkwasser in Mengen vor, die ebenfalls deutlich unter 1 Tropfen liegen. Und destilliertes Wasser zeigt denselben Effekt wie Leitungswasser, obwohl es keine Mineralien enthält.

Nebenbefund: 2,4 ppm ist übersättigt

Bei 20 °C und 1 bar löst sich H2 aus reinem H2-Gas nur bis ≈ 1,6 mg/l. Das gemessene Wasser mit 2,4 ppm ist also etwa 1,5-fach übersättigt und damit metastabil. Es neigt beim Schütten, Rühren und an Keimstellen wie den Platin-Partikeln zum Ausgasen. Das ist eine eigene Fehlerquelle (siehe H3).

3. Warum verliert Reihenfolge (A) nicht ebenso viel? Bewertete Erklärungen

#	Hypothese	Mechanismus	Plausibilität
H1	**Sauerstoff verbraucht H2, Pt-katalysiert**	2 H2 + O2 → 2 H2O an Pt, eventuell auch über MB als Shuttle (Leuko-MB + O2 → MB, MB + H2 → Leuko-MB)	**Hoch (≈ 85 %)** als Ursache des Verlusts. Die Menge passt auf ±0,5 Tropfen, und die Studie belegt den O2-Effekt.
H2	**Zustand des Katalysators zum Zeitpunkt des O2-Zutritts** (erklärt die Asymmetrie)	In **(B)** trifft O2 auf Pt, das 1–2 Minuten in H2-reichem Wasser lag. Die Oberfläche ist voll mit adsorbiertem Wasserstoff besetzt (Pt–H, sehr aktiv für O2-Reduktion), und es gibt **kein oxidiertes MB** mehr, alles ist farbloses Leuko-MB (≈ 0,8 µmol). O2 hat damit	**Mittel bis hoch (≈ 60 %)**. Das ist eine Folgerung aus Seos Konkurrenz-Aussage und Daten, nicht direkt gemessen.

#	Hypothese	Mechanismus	Plausibilität
		keinen Konkurrenten und wird praktisch vollständig umgesetzt. In (**A)** ist das O2 schon da, wenn jeder Tropfen frisches MB im Überschuss an die Pt-Teilchen bringt. MB adsorbiert stark auf Pt und wird viel schneller reduziert als O2 („Konkurrenz“ laut Seo). Weil das Pt zudem tropfenweise erst nach und nach dazukommt, ist das Produkt aus Katalysatormenge und Kontaktzeit für die O2-Reaktion klein, und nur 10–20 % des O2 reagieren.	
H2b	**Wartezeit und Rühren nach dem Zugießen in (B)**	Wenn nach dem Zugießen geschwenkt oder kurz gewartet wird, hat das aktive Pt Minuten Zeit für die H2/O2-Reaktion. In (A) wird dagegen ohne Pause durchtitriert.	**Mittel (≈ 40 %)**, wirkt zusammen mit H2. Zeiten mitprotokollieren!
H3	**Ausgasen durch Zugießen in übersättigtes Wasser**	In ((B) wird Wasser auf die unverdünnte, 1,5-fach übersättigte Probe gegossen. Die Turbulenz plus die Pt-Partikel als Keime könnten H2 austreiben. In (A) wird das H2-Wasser sofort auf 1,2 ppm verdünnt, also unter die Sättigung.	**Niedrig bis mittel (≈ 15 %)**. Dagegen spricht, dass in (A) ebenfalls geschüttet wird und dass der Verlust so genau zur O2-Menge passt.
H4	**Leuko-MB-Rückoxidation allein („Blue Bottle“) ohne Pt**	Leuko-MB + O2 → MB, homogen in der Lösung	**Niedrig als Hauptweg (≈ 15 %)**. Die Autoxidation von Leuko-MB durch O2 ist bei neutralem pH langsam (Literatur: „slow re-oxidation of LMB by oxygen“). Als

#	Hypothese	Mechanismus	Plausibilität
			Zusatzweg in (B) ist sie aber möglich: Kurz nach dem Zugießen kann ein Hauch Blau aufblitzen, der wieder verschwindet. Darauf achten!
H5	**Mineralien, Chlor, pH**	Redox-Konkurrenz	**Sehr niedrig (< 5 %)**. Die Mengen liegen bei < 0,1 Tropfen, und destilliertes Wasser wirkt gleich.
H6	**Ablesefehler am Endpunkt** (andere Farbtiefe, Ethanol)	Subjektiver Umschlag	**Sehr niedrig (< 5 %)**. Am Endpunkt sind in beiden Fällen 6 ml im Becher, und ein reproduzierbarer Unterschied von 5 Tropfen ist zu groß.

Fazit zur offenen Frage: Auch in Reihenfolge (A) verliert die Probe H2 an den Sauerstoff, nur viel weniger. Die Studiendaten von Seo et al. sagen dafür etwa 1 Tropfen voraus, und das geht in der Ablesegenauigkeit unter. Der große Unterschied entsteht sehr wahrscheinlich durch **Kinetik bzw. den Zustand des Katalysators**: In (B) steht vorbereitetes, H-beladenes Platin ohne konkurrierendes MB bereit, wenn der Sauerstoff kommt. Mit den folgenden Versuchen lässt sich das eindeutig entscheiden.

4. Küchentisch-Kontrollversuche

Grundregeln für alle Versuche: gleiches Boosterwasser, das jeweils frisch gezapft und sofort verwendet wird. Jeden Versuch mindestens zweimal machen und abwechselnd mit der Referenz „3 ml unverdünnt = 12 Tropfen“ laufen lassen. Die Zeit messen, von der Probennahme bis zum Endpunkt und für jede Pause. Abgekochtes Wasser so herstellen: 5 min sprudelnd kochen, dann im randvoll gefüllten, verschlossenen Schraubglas auf Raumtemperatur abkühlen lassen (O2 fällt dabei auf ≈ 1–2 mg/l).

#	Versuch	H1+H2 (O2 + Katalysatorzustand)	H3 (Ausgasen)	H5 (Mineralien)
V1	**Reihenfolge (B) mit abgekochtem destilliertem Wasser**	**11–12 Tropfen** (der O2 fehlt)	7 Tropfen (die Turbulenz bleibt)	7 Tropfen
V2	**Reihenfolge (B) ohne Vortropfen:** 3 ml H2-Wasser,	**11–12 Tropfen** (ohne Pt vorab ist es wie (A))	7 Tropfen (gleiche Turbulenz)	7 Tropfen

#	Versuch	H1+H2 (O2 + Katalysatorzustand)	H3 (Ausgasen)	H5 (Mineralien)
	sofort 3 ml luftgesättigtes destilliertes Wasser dazu, dann titrieren			
V3	**Pausen-Test (B):** 5 Tropfen, Wasser zugeben, dann (i) sofort weiter oder (ii) 3 min warten und weiter	Bei (ii) **weniger** Tropfen als bei (i), Untergrenze ≈ 6,5	Kein Zeiteffekt nach dem Ausgasen	Kein Zeiteffekt
V4	**Pausen-Test (A):** Reihenfolge a, 1 Tropfen dazu, 3 min warten, dann weiter	Deutlich **unter 12** (das Pt hatte Zeit für die O2-Reaktion)	12	12
V5	**Katalysator-Dosis (B):** statt 5 Vortropfen nur 1 Vortropfen, dann Wasser, dann titrieren	Weniger Verlust (≈ 9–11 Tropfen), weil weniger aktives Pt	Gleich (7)	Gleich (7)
V6	**Sanft statt Schwall (B):** das Verdünnungswasser mit Spritze oder Pipette langsam an der Becherwand einlaufen lassen, nicht schwenken	Weiterhin ≈ 7 (die Chemie bleibt)	**Deutlich mehr** Tropfen (weniger Turbulenz)	7

Zusätzlich lohnt ein Blick: Wird es in (B) unmittelbar nach dem Zugießen kurz blau und dann wieder farblos? Dann läuft der MB-Shuttle (H4) sichtbar mit.

Auswertung: Ergeben V1 und V2 je ≈ 12 Tropfen und V3/V4 einen Zeiteffekt, ist H1 + H2 bestätigt. Ergibt V1 weiterhin 7 Tropfen, liegt es nicht am Sauerstoff, dann V6 prüfen (Ausgasen). Ergibt V1 ≈ 12, aber V2 nur 7, wäre Ausgasen beim Zugießen beteiligt und nicht der Katalysatorzustand.

5. Praxis-Empfehlung für korrektes Messen

1. **Nicht verdünnen.** Für hohe Konzentrationen besser das Probenvolumen verkleinern: 3 ml unverdünnt, dann gilt 1 Tropfen ≈ 0,2 ppm. Das Versuch hat bereits gezeigt, dass das stimmt (12 Tropfen in 3 ml ↔ 24 in 6 ml).
2. **Wenn doch verdünnt wird:** nur mit abgekochtem, luftdicht abgekühltem Wasser. **Immer**

zuerst das Verdünnungswasser in den Becher, dann das H2-Wasser langsam unter die Oberfläche bzw. an der Wand dazugeben und **sofort** titrieren. **Niemals** nach den ersten Tropfen noch Wasser nachgießen.

3. **Tempo:** Probe sofort nach dem Zapfen messen (übersättigtes H2 gast aus). Tropfen zügig nacheinander zugeben, sanft schwenken, nicht schütteln, keine Pausen.
4. **Endpunkt:** Gezählt wird bis zu dem Tropfen, nach dem das Blau bestehen bleibt. Gegen einen weißen Hintergrund ablesen und immer gleich lange warten (z. B. 10 s).
5. **Gleiches Reagenz, gleicher Becher, gleiche Haltung der Pipette** (senkrecht), weil die Tropfengröße das Ergebnis direkt bestimmt.
6. Beim Ergebnis ehrlich ±1 Tropfen angeben (bei 3 ml ± 0,2 ppm). Eine Abweichung von 1 Tropfen beim Verdünnen mit luftgesättigtem Wasser ist laut Studiendaten normal.

Quellen

- Seo T., Kurokawa R., Sato B. (2012): *A convenient method for determining the concentration of hydrogen in water: use of methylene blue with colloidal platinum.* Medical Gas Research 2:1. Rezept, Tropfenmasse, Validierung gegen Elektrode, Tabellen 1/2/7, O2-Konkurrenz-Zitat. https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC3309943/ · DOI: https://doi.org/10.1186/2045-9912-2-1
- Impert O. et al. (2003): Kinetik der Leuko-MB-Reoxidation (Cu(II)), Hinweis auf die langsame Reoxidation durch O2. Dalton Trans. https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2003/DT/B205786G
- Autoxidation von Leuko-Methylenblau bei pH 1,9–7,8 (polnische Studie, nur Zusammenfassung gesehen). https://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BUJ5-0028-0056
- Patent „Gas-dissolving device and gas-dissolving method“: übersättigtes H2-Wasser (1,8 ppm) instabil. https://image-ppubs.uspto.gov/dirsearch-public/print/downloadPdf/10369532
- Übersicht zu Messmethoden für H2-Wasser (Frontiers in Food Science and Technology 2022, nicht im Volltext geprüft). https://www.frontiersin.org/journals/food-science-and-technology/articles/10.3389/frfst.2022.1007001/pdf
- O2-Löslichkeit in Wasser (9,1 mg/l bei 20 °C, 8,3 mg/l bei 25 °C): Standardtabellenwerte (z. B. USGS DOTABLES), hier ohne eigenen Abruf verwendet.

Grenzen dieser Recherche: Hypothese H2 (Katalysatorzustand) ist eine begründete Folgerung, nicht durch Literatur belegt. Die Versuche V1–V5 sollen sie prüfen.