

Über die Bestimmung kleiner Eisen- und Phosphatmengen in natürlichen Gewässern

Autor(en): **Burkard, R. / Janett, S.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **34 (1943)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983060>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÜBER DIE BESTIMMUNG KLEINER EISEN- UND PHOSPHATMENGEN IN NATÜRLICHEN GEWÄSSERN

Von Dr. R. Burkard

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Kantonschemikers des Kantons Zürich
Vorstand i. V.: Dr. S. Janett)

1. Eisen

Anlässlich der Untersuchung verschiedener Seen ergab sich die Notwendigkeit, den Eisengehalt mehrerer Wasserproben serienmässig zu bestimmen. Es ist allgemein üblich, das Eisen als Ferrirhodanid kolorimetrisch zu bestimmen. Den bisher gebräuchlichen Methoden haften aber Fehler an, die bisweilen das Zehnfache der überhaupt vorhandenen geringen Eisenmengen ausmachen.

Wir haben in unserem Laboratorium bisher das Eisen mit dem Keil-Kolorimeter von Hellige in der Weise bestimmt, dass das Eisen mit Salpetersäure zur Ferristufe oxydiert, mit Kaliumrhodanid in Ferrirhodanid übergeführt und dieses mit Aether ausgeschüttelt wurde. Diese Aetherlösung wurde dann kolorimetriert. Es erübrigt sich, hier auf die Einzelheiten dieser Methode, die sich, wie nachstehend ausgeführt, als unzulänglich erwiesen hat, näher einzugehen. Als wir das Kolorimeter für kleine Eisenmengen eichen wollten, zeigte es sich, dass es schwierig ist, bei gleichen Eisengehalten Rotfärbungen von gleicher Intensität zu erhalten. Je nachdem das zu untersuchende Wasser länger oder weniger lang mit der Salpetersäure gekocht wird, werden die Färbungen verschieden stark. Da es schlechthin nicht möglich ist, stets die gleichen Versuchsbedingungen innezuhalten, suchten wir nach einer Methode, die auch bei weniger genauem Arbeiten sichere Resultate ergibt. Nach verschiedenen Versuchen haben wir uns für die Methode nach L. W. Winkler¹⁾ entschieden, die im Folgenden kurz beschrieben sei:

Reagentien: 20%ige Kaliumrhodanidlösung. Eisenammoniumalaun: 0,864 g $(\text{NH}_4) \text{Fe} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ /Liter. 0,5-n Salzsäure: 50 cm³ HCl conc. im Liter.

Arbeitsvorschrift: 100 cm³ des zu untersuchenden Wassers werden in einer Jenaer Glasschale unter Beifügung einer Messerspitze Kaliumchlorat und 2 cm³ rauchender Salzsäure «pro analysi» zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 25 cm³ eisenfreiem Wasser und 2 cm³ halbnormaler Salzsäure in 3 bis 4 Portionen aufgenommen und die Lösung jedesmal in ein geräumiges Reagensglas gespült.

In ein anderes gleiches Reagensglas bringt man ebenfalls 25 cm³ eisenfreies Wasser und 2 cm³ Salzsäure und in beide Reagensgläser zudem noch 5 cm³ Kaliumrhodanidlösung. Dann träufelt man aus einer Feinburette unter häufigem Umschwenken soviel Eisenalaunlösung (1 cm³ = 0,1 mg Fe) zu der Vergleichslösung, bis Farbgleichheit besteht. Die beiden Gläser werden durch Betrachtung von oben gegen eine weisse Unterlage verglichen. Aus der Anzahl der verwendeten cm³ Eisenalaunlösung lässt sich dann der Eisengehalt des Untersuchungswassers berechnen.

Bei einem Gehalt, der unter 0,15 mg Eisen pro Liter liegt, werden 200 cm³ des Wassers eingedampft; bei einem Gehalt von über 0,5 mg/Liter nur 50 cm³ oder eventuell noch weniger.

Nach dieser Bestimmungsmethode lässt sich noch ein Gehalt von 0,01 mg Eisen pro Liter mit Sicherheit bestimmen. Die Genauigkeit beträgt bei einer Eindampfmenge von 200 — 100 cm³ Wasser 0,01 mg Eisen im Liter, bei Eisengehalten von über 0,5 mg/Liter ca. 5 % der Gesamtmenge.

Die Methode hat ausser ihrer Einfachheit und Genauigkeit noch den Vorteil, dass Fehler, die durch allfällig nicht ganz eisenfreie Reagentien (z. B. Salzsäure, KCNS, etc.) verursacht werden, durch Anwendung derselben Mengen bei der Vergleichsprobe kompensiert werden. Die Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat hat ausser der Oxydation des Eisens auch eine Zerstörung der organischen gelösten Stoffe, die oft auf die Bestimmung störend wirken können, zur Folge.

2. Phosphate

Die Bestimmung der Phosphate in natürlichen Gewässern ist deshalb von Wichtigkeit, weil diese neben den Stickstoffsubstanzen einen wichtigen Nährstoff für das Plankton darstellen. Zu ihrer Bestimmung bedient man sich allgemein der Molybdänblaumethode. Sie beruht darauf, dass die Phosphorsäure unter gewissen Bedingungen Molybdänsäure aktivieren kann, so dass letztere dann durch milde Reduktionsmittel in Molybdänblau übergeführt wird. Die Intensität der so gebildeten Färbung ist proportional der anwesenden Phosphatmenge. Meist wird als Reduktionsmittel Zinnchlorür verwendet. Nach den deutschen Einheitsverfahren²⁾ wird in die saure, mit Ammonmolybdat versetzte Wasserprobe ein Stück Zinnfolie gelegt, das dann die Reduktion bewirkt. Dieses Verfahren hat sich bei längeren Versuchsreihen als ungeeignet erwiesen, da die Blaufärbung sehr stark von der Konzentration des Zinns abhängig ist. Bei gerin-

gen Zinngehalten ist die Färbung zu hell, und wenn zuviel Zinn in Lösung geht, wird die Probe rasch trüb, was einen kolorimetrischen Vergleich verunmöglicht.

Czensny³⁾, der die gleichen Erfahrungen gemacht hat wie wir, schlägt vor, eine Zinnchlorürlösung von bestimmtem Gehalt, von der immer gleiche Mengen zugesetzt werden, zu verwenden. Als Vergleichslösung nimmt er eine künstlich hergestellte, haltbare Farbstofflösung, mit der er eine zweite Wasserprobe versetzt. Aus der bis zur Farbgleichheit zugesetzten Menge Farblösung lässt sich dann der Phosphatgehalt berechnen.

Wir suchten diese Methode noch weiter zu vereinfachen, um ein möglichst rasches und doch genügend genaues Arbeiten bei Serienuntersuchungen zu erzielen. Wir haben mit der nachstehend beschriebenen Arbeitsweise gute Resultate erzielt:

Reagentien (nach Czensny):

a) Farblösung. Man löst: 45,95 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Kupfervitriol), 8,00 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Kobaltchlorür), 3,50 g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Kalichromalaun), 5,00 cm³ n/50 Kaliumbichromatlösung in dest. Wasser zu 1000 cm³ auf.

b) Molybdän-Wolframreagens. Man löst: 5 g Ammonmolybdat und 0,1 g Natriumwolframat unter schwachem Erwärmen in 50 cm³ dest. Wasser auf und fügt nach Lösung 175 cm³ verdünnte Schwefelsäure (1:1) hinzu. Das Reagens wird durch die Schwefelsäure lichtempfindlich und muss in brauner Flasche aufbewahrt werden. Unter diesen Bedingungen ist die Lösung wenigstens einige Monate haltbar.

c) Zinnchlorürlösung. Man löst: 10 g Zinnchlorür ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in einer Mischung von 50 cm³ conc. Salzsäure und 150 cm³ dest. Wasser unter Erwärmen auf. Zum Gebrauch füllt man eine kleine Menge davon in eine Tropfflasche und stellt einen blanken Zinnstab 15 Minuten hinein. Dann nimmt man den Stab heraus und die Lösung ist gebrauchsfertig. Hat man die Flüssigkeit in der Tropfflasche einige Male regeneriert, so ist sie zu zinnreich geworden und könnte zu Trübungen Anlass geben, sie ist daher durch frische Lösung zu ersetzen. Uebrigens hält sich die frisch regenerierte Lösung einige Tage, man braucht also mit der Zinnbehandlung nicht zu ängstlich zu sein.

Arbeitsvorschrift: In ein Reagensglas bringt man 10 cm³ des zu untersuchenden Wassers. Es wird dazu mit Vorteil ein Reagensglas verwendet, das mit einer Marke versehen ist, so dass sich ein abpipettieren vermeiden lässt. Zu dieser Probe gibt man 3 Tropfen Molybdän-Wolframreagens und nach gutem Durchmischen 1 Tropfen Zinnchlorürlösung. Nach 3 Minuten wird die entstandene Färbung mit den Standardröhrchen verglichen. Die Zwischenwerte können durch Schätzung ermittelt werden. Bei höheren Gehalten als 1 mg P_2O_5 im Liter ist das zu untersuchende Wasser entsprechend mit dest. Wasser zu verdünnen.

Die Lösungen werden am besten immer aus der gleichen Tropfflasche zugesetzt, um Fehler durch einen ungleichen Reagenszusatz auszuschalten.

Die Standardröhrchen wurden von uns wie folgt hergestellt: In gleich weite Reagensgläser, wie die zur Bestimmung verwendeten, wurden 10 cm³ dest. Wasser gegeben und dazu so viel der Farblösung, dass die Blaufärbung derjenigen einer Phosphatlösung von bestimmtem Gehalt entspricht. Diese Reagensröhrchen wurden dann zugeschmolzen. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, Standardröhrchen herzustellen, die folgenden Phosphatgehalten entsprechen: 0; 0,1; 0,2; 0,5 und 1 mg P₂O₅/Liter. Gehalte, die dazwischen liegen, können leicht abgeschätzt werden.

Für stark gefärbtes Wasser ist die Originalmethode nach Czensny³⁾ anzuwenden.

Zusammenfassung

Es werden zwei Methoden besprochen, die erlauben, geringe Mengen Eisen und Phosphate in natürlichen Gewässern serienmässig rasch zu bestimmen und die sich vor den bisher üblichen Methoden durch grössere Genauigkeit auszeichnen.

Résumé

Ce travail renferme deux méthodes permettant de doser rapidement et en séries de très petites quantités de fer et de phosphates, telles qu'elles se trouvent dans des eaux de lacs ou de rivières, et qui se distinguent des méthodes usuelles par une plus grande précision.

Literatur

- 1) Die chemische Analyse, XXXV, 118, 1936.
- 2) Einheitsverfahren der physikalischen u. chemischen Wasseruntersuchung, Verlag Chemie, Berlin, 1940.
- 3) Czensny, Titrationskolorimetrische Bestimmung geringer Phosphatmengen in natürlichen Gewässern. Separatabdruck aus der Jubiläumsschrift «Grigore Antipa», Bukarest 1938.