

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 49 (1958)
Heft: 4

Artikel: Die Chloridbestimmung im Wasser nach der Quecksilberrhodanidmethode
Autor: Ambühl, H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982536>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Riassunto

In questo comunicato si dimostra che le reazioni della fucsina sulfitata dipendono dalla composizione dei reagenti e dalla qualità della fucsina. Con un reagente come per esempio quello indicato nel Manuale svizzero delle derrate alimentari gli alcoli e i chetoni danno una reazione colorata.

Literatur

- ¹⁾ Ztschr. anal. Chem. **155**, 412 (1957).
- ²⁾ Pharmazeut. Ztschr. **75**, Nr. 17 (1939).
- ³⁾ Näheres siehe *H. Meyer*, Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl., S. 683.
- ⁴⁾ *Ch. Mariller et J. Grosfilley*, Le contrôle chimique en distillerie (1939) S. 254.
- ⁵⁾ 4. Aufl. (1937) S. 187.

Die Chloridbestimmung im Wasser nach der Quecksilberrhodanidmethode

Von *H. Ambühl*

(Chemisches Laboratorium des Kantons Aargau)

Einleitung

Obwohl die Bestimmung der Chloride im Wasser mit den heute üblichen Verfahren, der Titration mit Quecksilberniträt gegen Diphenylcarbazon oder der titrationskolorimetrischen Modifikation der Mohrschen Silbernitratmethode (1) im allgemeinen befriedigt, stösst man doch gelegentlich auf Schwierigkeiten, indem der Umschlag des Indikators nicht mit der gewünschten Genauigkeit sichtbar ist, was namentlich bei sehr niedrigen Gehalten oder dann bei der Ermittlung sehr geringer Unterschiede (Seewasserkontrolle, Salzungsversuche im Grundwasser) der Fall sein kann. Seit einiger Zeit tauchen neben den titrimetrischen nun auch kolorimetrische Verfahren auf. Da der Farbvergleich resp. die Wahrnehmung des Farbumschlags, wie sie bei den erwähnten Titrationsmethoden notwendig sind, immer etwas subjektiv bleiben, ist es zu begrüßen, wenn wir in gewissen Fällen jetzt auch die streng objektive Messung einer Farbstärke heranziehen können.

Prinzip

In den letzten Jahren sind verschiedene Vorschriften veröffentlicht worden über eine Bestimmung von Chlorid mit Quecksilber-Rhodanid. Chlorid-Ion in saurer Lösung ersetzt in einer Lösung von Quecksilberrhodanid das Rhodanid unter Bildung von Quecksilberchlorid und Freiwerden von Rhodan-Ion, welches

mit dreiwertigem Eisen zusammen das rotgefärbte Ferrirhodanid ergibt. Die entstandene Farbe entspricht dem Gehalt an Chlorid und kann mit konventionellen Mitteln gemessen werden.

Ausführung

Wir haben eine dieser Arbeiten (2) überprüft und gefunden, dass die dort angegebene Methode grundsätzlich verwendbar ist. Indessen genügte die Vorschrift zur Bereitung des Eisenreagens sichtlich nicht; jedenfalls war das Resultat keine Eisenlösung, mit welcher reproduzierbare Werte zu erhalten gewesen wären. Zudem änderten wir die Dosierung der Reagenzien etwas ab. Wir gehen im folgenden nicht auf Einzelheiten der Originalvorschrift ein, sondern verweisen auf die Originalarbeit und teilen lediglich unsere eigenen Erfahrungen mit. Die Methode, in der nur wässrige und perchlorsaure Lösungen verwendet werden, soll nach *Zall* u. Mitarb. ²⁾ gewisse Vorteile haben gegenüber einer ähnlichen Methode von *Iwasaki* ³⁾, welche mit alkoholischer Rhodanidlösung und einem andern Eisensalz arbeitet.

Reagenzien

a) Eisenperchloratlösung

Herstellung von Eisenperchlorat:

10 g Eisenpulver in etwas Wasser aufschwemmen, 45 ml Perchlorsäure p.a. MERCK 60prozentig langsam zugeben (Vorsicht, schäumt). Ueber Nacht stehen lassen. Durch Glasfilter G3 filtrieren, die klare Lösung auf dem Wasserbad konzentrieren, bis sich eine Kristallhaut bildet, dann erkalten lassen. Den ausgeschiedenen Kristallbrei in einem Glasfiliertiegel G3 absaugen. Den Filterkuchen mit wenig 60prozentiger Perchlorsäure tropfenweise am Vakuum spülen, bis das Salz alle gelbe Farbe verloren hat. Aus dem Filtrat kann durch erneutes Eindampfen nochmals Eisenperchlorat gewonnen werden. Das bläuliche Salz ist in perchlorsäurefeuchtem Zustand unbegrenzt haltbar.

Eisenperchlorat-Perchlorsäure-Lösung:

5 g Eisenperchlorat in ein Becherglas einwiegen und mit 25 ml 60prozentiger Perchlorsäure MERCK anschwemmen. Dann gibt man ungefähr 50 ml dest. Wasser hinzu und schliesslich 5 ml Wasserstoffperoxyd 30prozentig. 5 Minuten leicht kochen lassen, abkühlen, mit dest. Wasser auf 100 ml auffüllen.

b) Quecksilberrhodanidlösung

Bei 15° C gesättigte wässrige Lösung von Quecksilberrhodanid, das vorher heiss umkristallisiert wurde. Durch Membranfilter klarfiltrieren.

Beide Lösungen sind unbegrenzt haltbar.

Ausführung der Bestimmung

10,0 ml Wasser	} Mit Vollpipetten abmessen!
1,0 ml Eisenperchloratlösung	
3,75 ml Quecksilberrhodanidlösung	

werden in einem kleinen Erlenmeyerkolben gemischt und nach 10 Minuten im Photometer bei 490 m μ gegen eine gleichbehandelte Nullprobe in 2 cm-Küvetten gemessen. Bei geringen Gehalten (unterhalb 5 mg/L Cl') empfiehlt sich Messung bei grösserer Schichtdicke, wofür dann allerdings ein entsprechend grösserer Ansatz erforderlich ist.

Zu jeder Serie lässt man eine Reihe aus vorrätigen Chlorid-Typlösungen mitlaufen, vorteilhaft 2, 5, 10, 15 und 20 mg/L Cl', welche wie angegeben behandelt werden. Es ist ferner darauf zu achten, dass alle Proben dieselbe Temperatur haben.

Mit steigendem Rhodanidzusatz erhöht sich die Farbstärke. Gleichzeitig macht sich aber infolge der sehr niedrigen Konzentration der Rhodanidlösung auch die zunehmende Verdünnung geltend. Beim Zusatz von 3,75 ml auf 10 ml Probewasser halten sich diese beiden Komponenten die Waage, d.h. die messbare Farbstärke erreicht hier ein flaches Maximum (Abb. 1). Geringe Abmessfehler bei der Zugabe des Rhodanid-Reagens verändern somit das Resultat kaum. Da die Farbstärke daneben auch von der Eisenkonzentration abhängt, muss die Zugabe der Eisenperchloratlösung unbedingt aus einer Vollpipette erfolgen, damit bei allen Proben dieselbe Konzentration gewährleistet ist.

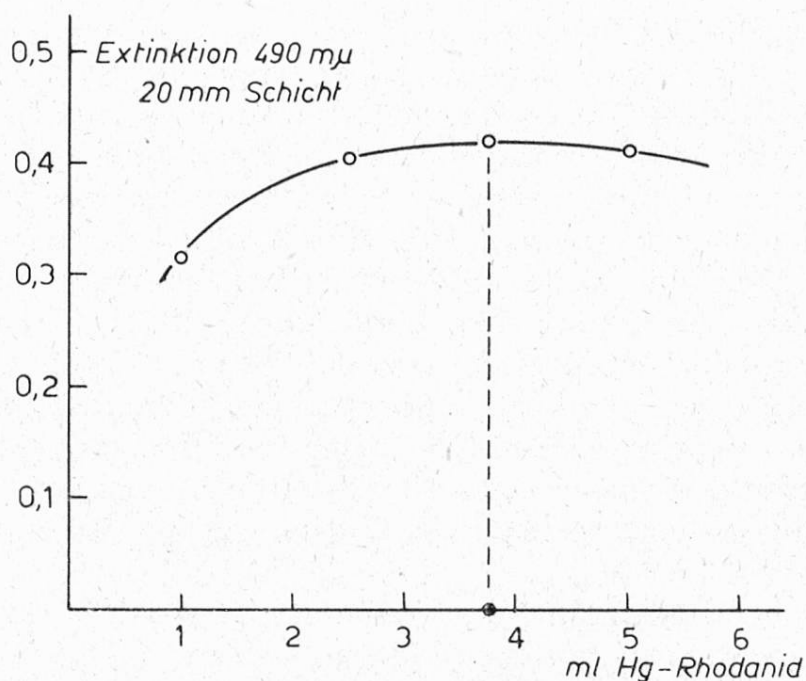


Abb. 1

Abhängigkeit der Farbintensität von der zugegebenen Menge Hg-Rhoda

Daneben wird die Farbstärke auch durch die Temperatur beeinflusst, wie Abb. 2 zeigt. Aus diesem Grunde sollten alle Proben dieselbe Temperatur haben, was beispielsweise durch Aufbewahren im selben Raum meist hinreichend möglich ist.

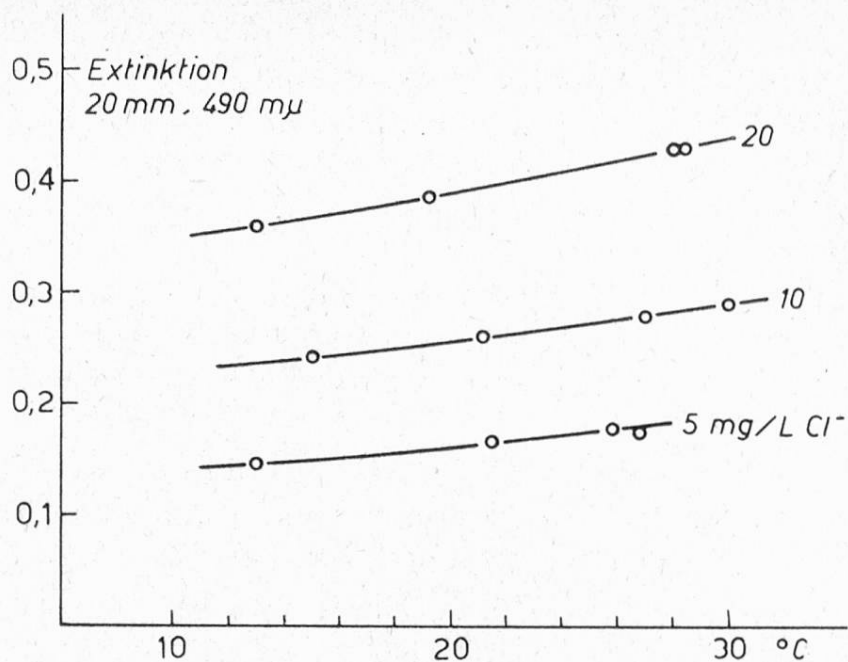


Abb. 2

Temperaturabhängigkeit der Farbintensität, gemessen bei verschiedenen Chloridgehalten

Störfaktoren

Wie bei allen kolorimetrischen Analysen muss die Probe klar sein; verunreinigtes Wasser wäre somit zuerst zu klären durch Filtration, Adsorption an Aktivkohle oder Flockung. Da es sich hier jedoch um eine Methode handelt, die ihren Anwendungsbereich vor allem im See-, Grund- und Quellwasser finden dürfte, beschränkten wir die Prüfung der Störfaktoren auf jene Stoffe, die allenfalls dort auftreten können, und zwar in praktisch auftretenden Konzentrationen.

In Tabelle 1 sind die Extinktionswerte einer Lösung von 10 mg/L Cl⁻ mit Zusatz der angegebenen Fremdionen zusammengestellt. Als nicht störend können demnach bezeichnet werden: Ammonium, Sulfat, Phosphat, Nitrat. Nitrit täuscht oberhalb 0,1 mg/L zu hohe Werte vor; Eisen kann gemäss der Tabelle bis zu 0,02 mg/L toleriert werden. Quecksilber und Rhodanid stören natürlich ebenfalls (4). Ausserdem haben hohe Konzentrationen von Aethyl- und Isopropylalkohol, Weinsäure und Azeton einen Einfluss auf die Farbentwicklung. Erdalkalien stören nicht.

Bei den störenden Ionen handelt es sich durchwegs um solche, die in Trink- oder Seewasser höchstens in geringen Mengen vorhanden sind. Zudem steht die Nitrit- und Eisenbestimmung ohnehin am Anfang jeder Wasseruntersuchung, so dass man über die Beschaffenheit des Wassers hinreichend orientiert ist, bevor man an die Chloridbestimmung herangeht. Die angegebenen Höchstkonzentrationen an Eisen und Nitrit sind zudem in Trink- und Seewasser nur in Ausnahmefällen erreicht. Falls man im Zuge der Analyse das Wasser durch Ionenaustausch enthärtet, z.B. zur komplexometrischen Sulfatbestimmung, so besteht natürlich die Möglichkeit, von diesem Eluat zu verwenden. Ausserdem lässt sich Eisen leicht ausflocken.

Tabelle 1

Einfluss verschiedener Fremdstoffe auf die Farbtiefe bei 10 mg/L Cl⁻

Stoff	mg/L	Extinktion bei 490 m μ 20 mm Schicht
Nitrit	10	0,316
Nitrit	5	0,286
Nitrit	1	0,266
Nitrit	0,5	0,263
Nitrit	0,1	0,260
Nitrat	100	0,260
Phosphat	10	0,258
Eisen	2	0,650
Eisen	1	0,496
Eisen	0,1	0,285
Eisen	0,05	0,269
Eisen	0,02	0,260
Eisen	0,01	0,259
Sulfat	100	0,260
Ammonium	10	0,260
Kontrolle	—	0,259

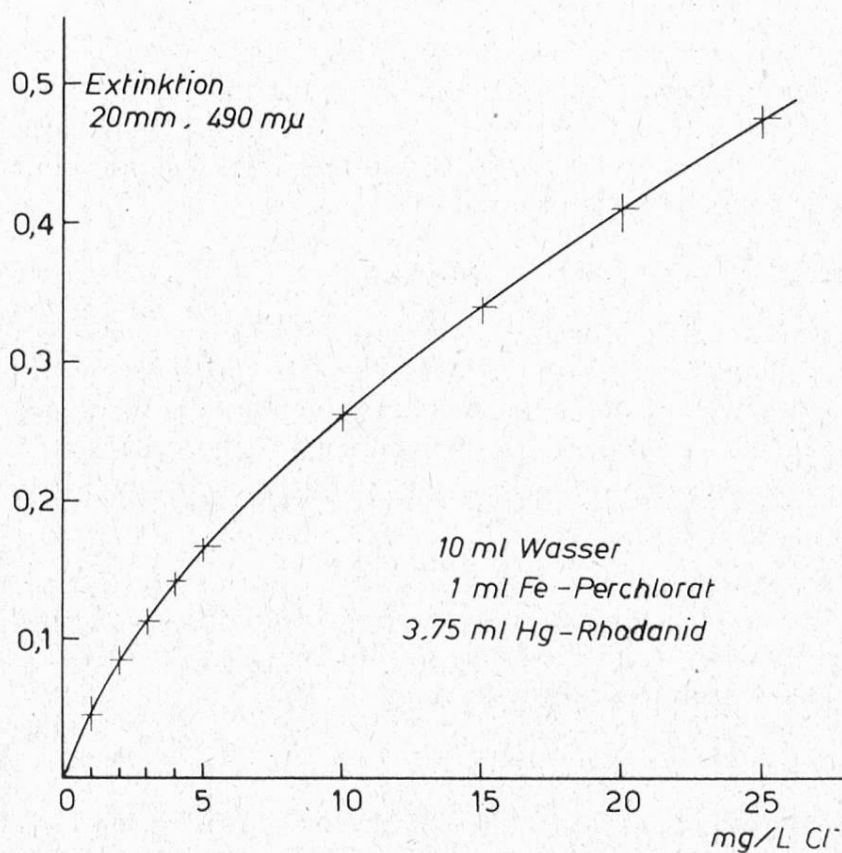


Abb. 3
Eichkurve

Auswertung, Genauigkeit

Die Farbreaktion erfüllt das Beer'sche Gesetz nicht; die Eichkurve ist gemäss Abb. 3 keine Gerade. Deshalb lässt man mit jeder Probenserie wie erwähnt aus vorrätigen Chlorid-Standardlösungen mit 2, 5, 10, 15 und 20 mg/L Cl' eine Typreihe mitlaufen und trägt zur Auswertung ihre Extinktionswerte auf Millimeterpapier auf. Die Methode eignet sich in erster Linie zur Serienanalyse, d.h. zur raschen Verarbeitung einer grösseren Anzahl von Proben. Im Routinebetrieb nimmt sich deshalb der Mehraufwand der Typenbestimmung sehr bescheiden aus, abgesehen davon, dass die Bestimmung selber ja ohnehin nicht viel Zeit beansprucht.

Die Genauigkeit beträgt im Bereich von

0 bis 10 mg/L Cl' : 0,05 bis 0,1 mg/L,
zwischen 10 und 20 mg/L Cl' : 0,1 bis 0,2 mg/L.

Chloridwerte über 20 mg/L werden besser titrimetrisch bestimmt.

Damit lässt sich nun auch der unterste Konzentrationsbereich (unterhalb 3 mg/L) mit hoher Genauigkeit direkt erfassen, was namentlich für die Seewasserkontrolle interessant sein dürfte. Die Quecksilberrhodanid-Methode ist deshalb eine willkommene Ergänzung der bisher geübten Verfahren.

Zusammenfassung

Eine Modifikation der Quecksilberrhodanid-Methode zur Bestimmung der Chloride im Wasser wird beschrieben. Sie eignet sich für kolorimetrische bzw. photometrische Serienanalysen in Grund-, Quell- und Seewasser. Die Bestimmung arbeitet im Bereich von 0 bis 20 mg/L Cl' mit einer Genauigkeit von 0,05 bis 0,2 mg/L je nach Absolutkonzentration und ist sehr einfach auszuführen.

Résumé

Description d'une modification de la méthode au sulfocyanure de mercure pour le dosage des chlorures dans l'eau. Cette méthode modifiée convient pour les dosages colorimétriques ou photométriques en série d'eaux provenant de la nappe phréatique, de sources ou d'un lac. Elle s'applique à des teneurs en Cl' allant de 0 à 20 mg/l et sa précision est de 0,05 à 0,2 mg/l suivant la concentration absolue; elle est d'exécution très simple.

Summary

Description of a modification of the mercury sulfocyanide method for the determination of chlorides in water in the range of 0 to 20 mg Cl'/l. Precision: 0,05 to 0,2 mg Cl'/l, according to the absolute chlorides content.

Literatur

- ¹⁾ Schneebeli, W. und M. Staub, Mitt. Lebensmittelunt. Hyg. **36**, 20, 1945.
- ²⁾ D. M. Zall, D. Fisher und M. Q. Garner, Anal. Chemistry **28**, 11, 1956.
- ³⁾ I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 226, 1952.
- ⁴⁾ P. W. West und H. Coll, Anal. Chemistry **28**, 12, 1956.