Die Bestimmung der Chloride im Wasser

Autor(en): **Schneebeli, W. / Staub, M.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **36 (1945)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982809

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Die Bestimmung der Chloride im Wasser

Von *W. Schneebeli* und *M. Staub*

(Aus dem kantonalen Laboratorium Zürich)

Die vornehmste Aufgabe des analytischen Chemikers ist die Entwicklung genauer Methoden für die chemische Forschung. Erst dann, wenn Reproduzierbarkeit und Fehlergrenzen einer Methode genau studiert sind, kann der Forscher seine Untersuchungsergebnisse wissenschaftlich auswerten. Langjährige Erfahrung hat uns gezeigt, dass trotz genauer Beschreibung dieselbe Methode in verschiedenen Laboratorien doch noch zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann. Es ist deshalb zu empfehlen, jede neue Arbeitsvorschrift bei ihrer Einführung in einem Laboratorium an Modellversuchen hinsichtlich der Fehlergrenzen erneut zu überprüfen. Wir haben nun zunächst mit der Prüfung und Verbesserung der Wasseranalysen begonnen [1]).

Bei der serienmässigen Bestimmung der Chloride in Wässern ist naturgemäss die Methode der Wahl eine titrimetrische. Die ursprünglich von *Mohr* entwickelte und von verschiedenen Autoren modifizierte Methode mittels Silbernitratlösung und Kaliumchromat als Indikator weist besonders bei kleinen und kleinsten Chloridmengen folgende Unzulänglichkeiten auf:

1. Die Wahrnehmungsmöglichkeit der eben auftretenden braunroten Färbung in der gelbgefärbten Lösung hängt weitgehend ab von der Augenempfindlichkeit des betreffenden Beobachters. Der Endpunkt der Titration ist deshalb oft von Analytiker zu Analytiker verschieden (Differenzen bei niedrigen Werten [1—6 mg/l] ca. 1 mg Cl'/l).
2. Die modifizierten Methoden unter Benützung von Korrekturwerten erfordern grosse Übung [2]).
3. Das Eindampfen grösserer Wassermengen bei kleinem Chloridgehalt ist zeitraubend und verbessert die Genauigkeit nicht.

Mit Hilfe der nachstehend beschriebenen Modifikation konnten wir eine Methode entwickeln, die folgende Vorteile aufweist:

1. Vereinfachung zu einer kolorimetrischen Methode unter Wegfall der Titration mit unscharfem Endpunkt.
2. Vermeidung von Korrekturwerten.
3. Brauchbarkeit auch bei kleinen Chloridmengen (bis 0,4 mg Cl'/l); also kein Eindampfen nötig.
4. Enge Fehlergrenzen.

Prinzip der Methode: Man setzt zu dem auf Chloride zu prüfenden Wasser, das Kaliumchromat enthält, Silbernitratlösung im Überschuss zu, wobei je nach der vorhandenen Chloridmenge eine bestimmte rotbraune Färbung entsteht und vergleicht letztere mit einer Typlösung genau bekannten Chloridgehaltes.

Apparatur: weisse, glasierte Porzellanschalen von 200 cm^3 Inhalt und 12 cm Durchmesser. Mikrobürette zu 2 cm^3; Mikropipette zu 2 cm^3.

Lösungen: 10 proz. Kaliumchromatlösung

$\frac{n}{35,5}$-Silbernitratlösung

Vergleichslösungen, enthaltend: 0,4 mg Cl'/l
0,8 » »
1,2 » »
1,6 » »
2,0 » »

Ausführung der Bestimmung: 100 cm^3 Wasser werden in der Porzellanschale mit 1 cm^3 Kaliumchromatlösung aus der Mikropipette versetzt. Dann gibt man 0,45 cm^3 $\frac{n}{35,5}$-Silbernitratlösung aus der Mikrobürette unter sehr starkem Rühren mittels eines Glasstabes tropfenweise zu. Die erhaltene Färbung wird mit den Typlösungen verglichen. Ist die Färbung schwächer, als sie dem Vergleichstyp 2,0 mg entspricht, so werden solange je 0,2 cm^3 Silbernitratlösung zugesetzt, bis die entstehende Färbung innerhalb der Vergleichsskala liegt. Wurden z. B. 0,85 cm^3 Silbernitratlösung verbraucht, so liegen die Chloridwerte zwischen 4,0 und 6,0 mg Cl'/l. Die Bestimmungen sind bei Zimmertemperatur auszuführen.

Herstellung der Vergleichsskala: Unmittelbar vor der Bestimmung werden die Farbtypen in folgender Weise bereitet: je 100 cm^3 destilliertes Wasser, enthaltend 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 und 2,0 mg Cl'/l werden wie oben mit je 1 cm^3 Kaliumchromatlösung und 0,45 cm^3 Silbernitratlösung versetzt. Die Farbstärke bleibt während 1½ Stunden unverändert.

Tabelle 1

Zugesetzte $AgNO_3$-lösung cm^3	mg Cl'/l				
0,45	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
0,65	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0
0,85	4,4	4,8	5,2	5,6	6,0
1,05	6,4	6,8	7,2	7,6	8,0
1,25	8,4	8,8	9,2	9,6	10,0

Anmerkungen: Man benutzt also nur 5 Typen (in der Tabelle 1 unterstrichen) und hält lediglich den Überschuss an Silbernitrat konstant entsprechend dem Chloridgehalt. Die Ablesung soll frühestens nach 1 Minute erfolgen, da erst dann die Farbstärke ihr Intensitätsmaximum erreicht hat. Es werden nur folgende Zwischenwerte abgelesen: 0,6; 1,0; 1,4; 1,8 mg usw. Wasser mit Chloridwerten über 10 mg Cl'/l muss verdünnt werden, da bei zu grossen Mengen käsigen Silberchloridniederschlages eine stärkere Färbung vorgetäuscht werden kann.

Es ist selbstverständlich, dass auch bei dieser Methode eine Vorbehandlung des Wassers dann notwendig ist, wenn es stark sauer oder alkalisch ist, ferner wenn es H_2S, Sulfit oder viel Eisen enthält und bei Anwesenheit von viel organischen Stoffen. Wir verweisen auf die im *«Einheitsverfahren»* (Verlag *Chemie* 1940, Berlin) beschriebenen Methoden. Das destillierte Wasser enthält im Liter weniger als 0,04 mg Cl'. Diese Menge kann vernachlässigt werden. Wir haben auch den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Silberchromats untersucht. Es hat sich gezeigt, dass bei Temperaturen von 14—28° C gleiche Chloridwerte gefunden werden. Bei höheren Temperaturen (36° C) fällt der Silberchromatniederschlag nicht quantitativ aus, wodurch die rotbraune Färbung heller erscheint und deshalb zu hohe Chloridwerte vortäuscht.

Diskussion der Ergebnisse

Es wurden Lösungen verwendet, deren Gehalte an Chlorid zwischen den Werten der Vergleichstypen lagen. Die mit diesen Lösungen erzielten Färbungen waren von verschiedenen Analytikern in die Farbskala einzureihen. Über das Ergebnis gibt Tabelle 2 Aufschluss.

Chloridgehalte der Lösungen: 0,6; 0,9; 1,5; 1,8; 2,1 mg Cl'/l.

Tabelle 2

Analytiker	mg Cl'/l									
	0,4		0,8		1,2		1,6		2,0	
1.			0,6	0,9			1,5	1,8	2,1	
2.			0,6	0,9		1,5		2,1	1,8	
3.			0,6	0,9			1,5	1,8	2,1	
4.			0,6	0,9			1,5	1,8	2,1	
5.		0,6		0,9			1,5	1,8	2,1	
6.			0,6	0,9			1,5		1,8	2,1
7.			0,6	0,9			1,5	1,8	2,1	

Ergebnis: Von 35 Werten weichen 34 nicht mehr als 0,2 mg vom theoretischen Wert ab. Nur ein Wert differiert um 0,3 mg. Es handelte sich darum, die gefundenen Werte entweder der Typlösung oder den Zwischenwerten zuzuordnen, nämlich 0,6; 1,0; 1,4 und 1,8 mg.

An 42 Wasserproben aus der Limmat wurden ferner von verschiedenen Analytikern völlig unabhängig von einander die Chloridwerte, die zwischen 1 und 58 mg Cl'/l lagen, nach der neuen Methode ermittelt. Bei 21 Proben zeigten die Bestimmungen keine Differenz; bei den übrigen 21 Proben betrug der Unterschied maximal 0,2 mg. Zufälligerweise ergaben sich bei den hohen Werten keine Differenzen. Weitere Versuche mit Chloridwerten bis zu 80 mg/l gaben aber Unterschiede bis zu 2 mg/l. Somit liegt der absolute Fehler bei hohen Werten bei $\pm$ 1,0 mg/l. Bei Gehalten unter 10 mg/l beträgt die Differenz höchstens 0,2 mg/l.

Der von uns gewählte Silbernitratüberschuss (0,25 — 0,41 cm^3) gibt eine rotbraune Färbung, die von verschiedenen Personen am leichtesten beurteilt werden kann. Die Ablesungen sollen erst nach einer Minute vorgenommen werden. Nach $1^1/_2$ stündigem Stehen werden die Typlösungen zufolge Absetzens des Silberchromatniederschlages unbrauchbar.

Eine Verminderung der Typendifferenzen auf 0,2 mg ist nicht vorteilhaft, weil die Einreihung in die Farbleiter schwieriger wird. Vorteile gegenüber den üblichen Methoden: grössere Genauigkeit besonders bei niedrigen Werten. Die Genauigkeit der Titrationsmethode[3]) beträgt nach unseren Erfahrungen höchstens $\pm$ 0,5 mg; die neue Methode arbeitet auf 0,2 mg/l genau (bei Werten unter 10 mg/l). Bei Serienbestimmungen können mit Leichtigkeit pro Stunde 50 Proben bewältigt werden. Die Methode ist an verschiedenen Testlösungen mit bekanntem Chloridgehalt einzuüben. Wird das Chromat erst nach der Beigabe der Silbernitratlösung zugesetzt, so entsteht während mehrerer Stunden keine rotbraune Färbung.

Zusammenfassung

Für Serienbestimmungen der Chloride in Trink- und Abwässern wurde eine einfache kolorimetrische Methode entwickelt, die genauere Werte liefert als die übliche Titrationsmethode. Die beim Zusatz von überschüssigem Silbernitrat zu Kaliumchromat enthaltendem Wasser entstehende rotbraune Färbung wird mit der Färbung von Typlösungen verglichen.

Résumé

Il a été établi une méthode colorimétrique simple pour le dosage en séries des chlorures dans les eaux potables et les eaux usées, qui donne des résultats plus précis que le titrage habituel. Elle se base sur la comparaison avec des solu-

tions-type, de la coloration brun-rouge obtenue par l'addition de nitrate d'argent en excès à de l'eau contenant du chromate de potassium.

Literatur

[1]) S. diese Mitt. *34* (1943), 98.
[2]) *Winkler*, Z. f. anal. Ch. *53* (1914), 359; *Tillmans* und *Heublein*, Chem Ztg. *37* (1913), 901.
[3]) Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Aufl. 1937; Einheitsverfahren loc. cit.

Nachweis und Bestimmung von Benzin und gechlorten Kohlenwasserstoffen in Extraktionsrückständen von Ölfrüchten

Von *Th. v. Fellenberg* und *O. Högl*, Bern

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes)

In dem Bestreben, unsere Rohstoffe möglichst gut auszunutzen, ist man in den letzten Jahren immer mehr dazu übergegangen, nach der Pressung noch durch Extraktion der Pressrückstände mit Hilfe organischer Lösungsmittel die letzten Reste der Öle zu gewinnen. Die Rückstände der Ölfrüchte und -saaten, im allgemeinen stark an Eiweisstoffen angereicherte Produkte, sind wertvolle Futtermittel. In der Frühzeit des Extraktionsverfahrens stellten sich nun bei den Tieren zum Teil schwere Erkrankungen nach Verfütterung solcher Rückstände ein, die unter dem Namen der «Dürener Krankheit» [1]) [2]) [3]) [4]) [5]) in die Literatur übergegangen sind. Eine endgültige Abklärung dieser Schäden scheint nicht erfolgt zu sein. Einerseits wurden Reste des Lösungsmittels selber dafür verantwortlich gemacht, was angesichts der damals geübten Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen (Trichloräthylen) zur Extraktion verständlich wäre. Andererseits wird aber auch von Blei-Intoxikationen gesprochen. Diese sollen dadurch möglich geworden sein, dass die Apparaturen zum Schutze gegen den Angriff der Salzsäure, die als Verunreinigung dem Trichloräthylen beigemengt war, verbleit werden mussten. Schliesslich wurde auch an Avitammiosen gedacht in dem Sinne, dass die Extraktion der Vitamine oder anderer lebensnotwendiger Bestandteile in allzu vollständiger Art erfolgt wäre.

Mit der Vervollkommnung der Extraktionsmethoden sind diese Nachteile ausgeschaltet worden, so dass man in neuester Zeit kaum mehr von Intoxikationen hörte. Nicht zuletzt ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass heute