

und Cr vorhanden sind, wie z. B. bei der Fe-Bestimmung in Pyrolusit, in einigen Kobalterzen, die wenig Fe und Al enthalten, sowie in Kobalt- und Nickelsalzen, in denen im Vergleich zu Co und Ni nur geringe Mengen Fe vorhanden sind.

Zum Schluß spreche ich Herrn Professor Tscherwjakow meinen Dank für die mir erteilten Hinweise aus, sowie dafür, daß er mir die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl in Trink- und Abwasser.

Von

H. Iveković.

Institut für Hygiene, Zagreb.

[Eingegangen am 2. Juni 1936.]

Die Chlorzahlbestimmung nach V. Froboese¹⁾ erfreut sich in den letzten Jahren immer weiterer Anwendung in der Praxis der Wasser- und Abwasseruntersuchung. Doch hat man diese Methode noch nicht überall dort in die Laboratoriumspraxis eingeführt, wo sie gute Dienste leisten könnte, wenn es heute auch außer Zweifel steht, daß sie der Bestimmung des Permanganatverbrauches als ganz gleichwertig gegenübergestellt werden kann.

Nachteile der Froboeseschen Methode.

Nun ist der Umstand, daß dieser Methode nicht die Aufmerksamkeit geschenkt wird, die sie verdient, teilweise der Tatsache zuzuschreiben, daß verschiedene Modifikationen der Ausführungsbedingungen etwas verschiedene Resultate liefern. Außerdem gibt die von Froboese ursprünglich beschriebene Methode selbst auch nicht immer gleiche Resultate, worauf von mehreren Autoren aufmerksam gemacht worden ist. Wie wir an anderer Stelle mitgeteilt haben²⁾, sind die besten und beständigsten Ergebnisse beim Kochen im Wasserbad, wie es von A. Kaebß³⁾ empfohlen worden ist, zu erzielen. Wir geben diese Ausführungsweise, wie wir sie befolgt haben, kurz wieder:

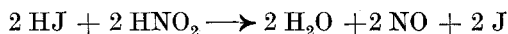
Man gibt 20 *ccm* 0,02 n-Natriumhypochlorit-Lösung in einen Erlenmeyerkolben mit 100 *ccm* Wasser, hält diesen 30 Minuten im siedenden Wasserbad, kühlt nachher 5 Minuten unter dem Wasserlauf ab, versetzt die Lösung mit 0,5—1,0 *g* Kaliumjodid und 5 *ccm* 10%ige Salzsäure und titriert mit 0,02 n-Thiosulfatlösung.

¹⁾ Arb. Reichs-Gesundh.-Amt 52, 241 (1920); vergl. diese Ztschrft. 61, 197 (1922). — ²⁾ Arhiv za Hemijui Farmaciju 8, 185 (1935); vergl. diese Ztschrft. 103, 138 (1935). — ³⁾ Arch. f. Hygiene u. Bakteriologie 107, 42 (1931); vergl. diese Ztschrft. 92, 127 (1933).

Durch diese kleine Abänderung bekommt man vollkommen übereinstimmende Resultate; damit fällt der Vorwurf¹⁾, daß die Methode für die tägliche Laboratoriumspraxis noch nicht ganz reif sei.

Ein zweiter, viel schwerer wiegender und prinzipieller Nachteil der bisherigen Methode zur Bestimmung der Chlorzahl ist die oft gemachte Beobachtung, daß viele Wasserproben nach beendigter Titration mit Thiosulfat immer wieder schnell nachblauen, wodurch der Titrationsendpunkt immer weiter rückt. Manchmal ist der Endpunkt praktisch nicht zu erreichen, wie wir noch weiter unten zeigen werden. Froboese empfiehlt in solchen Fällen, mit verdünnteren Proben zu arbeiten, was aber einerseits den Nachteil des größeren Chlorzahlergebnisses nach sich zieht, andererseits aber nur die Geschwindigkeit und Intensität des Nachblauens etwas vermindern, aber nicht beseitigen kann. Es gibt Fälle, wo die Menge des verbrauchten Thiosulfats — ausgedrückt in Äquivalenten Chlor — bei der Titration des ausgeschiedenen Jods größer ist als die ursprünglich zugegebene Menge aktiven Chlors. Die Chlorzahl wäre in solchen Fällen negativ!

Diesen Nachteil der Froboeseschen Bestimmungsmethode suchten wir zu beseitigen; wir fragten zuerst nach der Ursache des Stärkenachblauens. Wir konnten in solchen Fällen regelmäßig Nitrite in der Probe nachweisen, und zwar entweder im Wasser selbst, oder aber nach der Wirkung der Hypochloritlösung. Es hat sich gezeigt, daß die Ursache des Nachblauens in der Ausscheidung von Jod durch Nitrite zu suchen ist, die nach dem Reaktionsverlauf



auf Jodide in saurer Lösung einwirken. Da diese Reaktion mit geringer Geschwindigkeit abläuft, scheidet sich das Jod nur allmählich aus, bewirkt immer weiteres Nachblauen und schiebt damit den Endpunkt der Titration immer weiter hinaus. Je größer die Nitritkonzentration ist, desto schneller verläuft die Jodausscheidung. Mit dem Abnehmen der Nitritkonzentration wird die Geschwindigkeit der Jodausscheidung immer geringer und zieht sich — auch im Dunkeln — stundenlang weiter hinaus.

Wenn dem aber so ist, so zeigt die Froboesesche Methode nicht nur einige Nachteile und Schwierigkeiten bei ihrer Ausführung, sondern gibt auch keine guten Resultate, da durch Nitrite entstandenes Jod als durch freies Chlor ausgeschiedenes genommen wird. Die titrierte Differenz zwischen der zugeführten und der nach der Einwirkung gefundenen Chlormenge wird dadurch vermindert, was eine kleinere Chlorzahl zur Folge hat. Wie schon erwähnt wurde, gibt es Fälle, wo die Chlorzahl wegen der Anwesenheit von Nitriten negativ wird. Es wird also ein Entstehen von Chlor vorgetäuscht.

¹⁾ Schmidt und Mühlenbach, *Gesundh.-Ing.* **54**, 7 (1931).

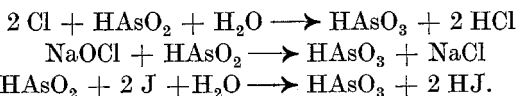
Es handelt sich hier nicht nur um die im Wasser selbst vorhandenen Nitrite, sondern auch um solche, die bei der Chloreinwirkung durch Oxydation der stickstoffhaltigen organischen und anorganischen Verbindungen entstehen können. Diese Nachteile kann man also nicht durch Beseitigung von Nitriten aus dem Wasser auf irgend einem Wege umgehen, weil sie bei dem Prozeß selbst entstehen müssen. Dies gilt besonders in solchen Fällen, bei denen uns die Chlorzahl am meisten interessieren muß, nämlich bei der Anwesenheit von organischen stickstoffhaltiger Substanz im Wasser. Die Methode von Froboese zeigt also am deutlichsten ihre Nachteile dort, wo man von ihr eine gute Leistung am meisten erwarten müßte.

Ganz besondere Schwierigkeiten zeigt diese Ausführungsweise bei der Chlorzahlbestimmung von Abwasser oder dort, wo im Wasser Ammoniak, Harnstoff oder andere oxydierbare stickstoffhaltige Substanzen vorhanden sind, da in solchen Fällen durch Oxydation stets Nitrite entstehen und diese bis zur Beendigung der Hypochloriteinwirkung nicht vollständig weiter zu Nitraten oxydiert werden. Aus der Tabelle (S. 180) ist zu entnehmen, daß Nitrite auch neben einem großen Überschuß von freiem Chlor, bzw. von Hypochlorit, in alkalischer Lösung bestehen können, ohne einer Oxydation zu unterliegen.

Dagegen stößt die Froboesesche Methode bei Wässern, die keine Nitrite und andere oxydationsfähige stickstoffhaltige Verbindungen enthalten, auf keine Schwierigkeiten und stellt in der oben beschriebenen Ausführungsform eine einfache und sichere Methode dar.

Die neue Methode der Chlorzahlbestimmung.

Wegen der eben beschriebenen Nachteile der Chlorzahlbestimmung nach Froboese haben wir eine neue Methode zu finden versucht, bei der Nitrite und andere Stickstoffverbindungen keine Rolle spielen. Das ist uns mittels der Bestimmung von aktivem Chlor in Bicarbonat enthaltender Lösung ohne Zugabe von Kaliumjodid gelungen. Aktives Chlor und Hypochlorite werden leicht durch arsenige Säure reduziert, deren Überschuß man wieder durch Jodlösung in der bicarbonathaltigen Flüssigkeit zurücktitriert. Man arbeitet also nach dem Grundsatz der Methode von Penot-Lunge¹⁾ (modifiziert nach Mohr), welche auch von A. Wassiljew und E. Stutzer²⁾ zur Bestimmung von aktivem Chlor in alkalischen Laugen herangezogen worden ist. Es spielen sich folgende Reaktionen ab:



¹⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 997 (1921). — ²⁾ Journ. Chem. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 4, 872 (1931); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 410 (1932).

Nitrite selbst reduzieren in bicarbonathaltiger Lösung kein Jod, ebenso wirken sie auf Arsenite nicht oxydierend.

Zur Chlorzahlbestimmung in Wasser und Abwasser eignet sich am besten folgende Arbeitsweise:

100 *ccm* Wasser werden in einem 200 *ccm* enthaltenden Erlenmeyerkolben mit 20 *ccm* 0,02 n-Natriumhypochloritlösung beschickt und in einem siedenden Wasserbad während 30 Minuten erwärmt. Nach dieser Zeit wird der Erlenmeyerkolben 5 Minuten unter dem Wasserlauf abgekühlt. Zu der Probe gibt man mit der Pipette nun 10 *ccm* 0,05 n-Natriumarsenitlösung¹⁾, rührt die Probe gut um, versetzt mit 1 Tropfen Methylorangefärbung und gibt 10%ige Salzsäure aus einer Bürette so lange tropfenweise zu, bis die Probe ständig rot bleibt. Dabei ist darauf zu achten, daß auch das ausgeschiedene Carbonat in Lösung geht. Man gibt deswegen lieber 2—3 Tropfen Salzsäure mehr hinzu als zur Neutralisation nötig ist. Nun gibt man eine gute Messerspitze voll Natriumbicarbonat hinzu, schüttelt, bis es gelöst wird, fügt 1 *ccm* Stärkelösung hinzu und titriert den Überschuß von Arsenit mit 0,02 n-Jodlösung, bis die Probe deutlich blau erscheint. — Damit immer bis zu derselben Farbenintensität titriert wird, ist es ratsam, eine Vergleichslösung von redestilliertem Wasser und Stärke nach Zugabe von 0,1 *ccm* 0,02 n-Jodlösung herzustellen. Beim Einüben kann man von diesem Vergleich absehen.

Auf ganz dieselbe Weise wird auch der Blindversuch durchgeführt, nur wird hier mit aus einer Glasapparatur redestilliertem Wasser gearbeitet.

Haben wir auf solche Art und Weise den Chlorverbrauch im Blindversuch und in der Probe bestimmt, so ist es gar nicht notwendig, die genaue Konzentration (den Faktor) der Hypochloritlösung sowie der Arsenitlösung zu kennen. Es genügt, wenn die beiden Lösungen innerhalb 5% nach oben oder unten den vorgeschriebenen Konzentrationen entsprechen. Die Differenz zwischen der Menge der in der Probe und der im Blindversuch verbrauchten *ccm* 0,02 n-Jodlösung zeigt uns die in der Probe verbrauchte Chlormenge an. Da 1 *ccm* 0,02 n-Jodlösung 0,709 *mg* Cl entspricht, braucht man (bei Anwendung von 100 *ccm* Wasser) die erhaltene Differenz nur mit 7,09 zu multiplizieren, um die verbrauchte Chlormenge — ausgedrückt in *mg* je Liter Wasser — d. h. die Chlorzahl, zu erhalten.

¹⁾ Zubereitung von 0,05 n-NaAsO₂-Lösung: 3 g As₂O₃ werden in einer Porzellanschale in möglichst wenig heißer konzentrierter Natronlauge aufgelöst. Die Lösung wird in einen Kolben von 1 l Inhalt übergeführt, die Schale nachgespült, 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zugefügt und reine verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung zugegeben. Nach der Entfärbung gibt man 10 g Natriumbicarbonat, gelöst in 500 *ccm* Wasser, hinzu und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Der Titer dieser Lösung wird, wie gewöhnlich, mit einer Jodlösung bekannter Stärke gestellt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	Wasserart	NH ₃ /l mg	N ₂ O ₃ /l mg	N ₂ O ₃ /l nach der Hypo- chlorit- einwirkung mg	Cl-Zahl nach Froboese	Cl-Zahl nach der neuen Methode	KMnO ₄ - Ver- brauch	Cl-Zahl: KMnO ₄ - Verbrauch VI VII VIII VIII	Ge- schwin- digkeit des Nach- blauens
1	Destilliertes Wasser	0,055	0,002	0,027	2,76	2,66	0,20	13,8 13,3	—
2	Städtisches Leitungswasser	0,005	0,001	0,015	0,64	0,71	0,80	0,8 0,8	—
3	Einwandreies Brunnenwasser	0,015	0,002	0,015	2,42	2,48	4,73	0,5 0,5	—
4	Verunreinigtes Brunnenwasser	0,250	0,010	0,150	13,60	18,55	14,21	1,2 1,6	+
5	Reines Flußwasser	0,025	0,003	0,010	4,05	3,95	11,09	0,4 0,4	—
6	Einwandreies artesisches Wasser	0,660	0,002	0,350	11,15	13,70	8,44	1,3 1,6	+
7	Nr. 2 + 20 mg Glucose/l	0,005	0,002	0	0,85	0,79	29,92	0 0	—
8	Nr. 2 + 10 mg KNO ₃ /l	0,005	4,40	1,25	negativ	2,16	11,3	? 1 0,2	+++++
9	Nr. 2 + 20 mg NH ₄ Cl/l	6,36	0,002	1,62	32,5	55,6	1,2	27,1 46,3	+++++
10	Nr. 2 + 20 mg Harnstoff/l	0,005	0,002	1,10	49,0	60,4	1,2	40,8 50,3	+++++
11	Nr. 2 + 20 mg Albumen ovi/l	—	0,005	0,007	57,5	58,8	27,6	2,1 2,1	+
12	Nr. 2 + 0,5 cem Urin/l	—	0,002	0,95	53,8	62,4	19,6	2,7 3,2	+++
13	Nr. 2 + 25 cem Laubextrakt je l Wasser	0,240	0,005	0,025	104,3	105,3	181,9	0,6 0,6	+
14	Abwasser einer Spiritusindu- strie (zur Probe wurden 10 cem entnommen)	0,050	35,2	—	181,4	339,8	336,5	0,5 1,0	++++
15	Städtisches Abwasser (zur Probe wurden 10 cem ge- nommen)	200,0	0,405	0,100	290,6	460,1	432,1	0,7 1,1	+++++
16	Ein Grubenwasser (Braunkohle)	0,775	0,025	0,055	14,62	15,75	8,97	1,6 1,7	++

Während der Chloreinwirkung muß immer ein Chlorüberschuß in der Probe vorhanden sein. Diesen Chlorüberschuß zeigt uns die Differenz zwischen der Menge der verbrauchten *ccm* Jodlösung bei der Neutralisation von 10 *ccm* 0,05 n-Arsenitlösung in der Blindprobe und derjenigen nach der Neutralisation von Hypochlorit in der Probe an. Nähert sich also bei einer Wasserprobe die verbrauchte Jodmenge derjenigen, die zu Neutralisation von Arsenitlösung allein, ohne Zugabe von Hypochlorit, nötig war, so bedeutet dies, daß das ganze oder fast das ganze aktive Chlor von im Wasser gelösten Substanzen verbraucht worden ist. In solchen Fällen muß man die Probe mit kleineren Wassermengen und entsprechender Verdünnung mit redestilliertem Wasser erneuern. In den Analysenergebnissen muß man die Menge der zur Untersuchung genommenen Wasserprobe angeben.

Das nachträgliche Verschwinden der blauen Farbe infolge der Oxydation der organischen Substanz durch freies Jod ist auch ein Zeichen dafür, daß man zu viel Wasser zur Untersuchung genommen hat. Dieses Verschwinden kommt aber nur in den Fällen vor, wo nach der Reaktionszeit noch immer größere Mengen leicht oxydierbarer Substanz in der Probe vorhanden bleiben und ist deswegen sehr selten. Dort, wo der Rest der organischen Substanz in der Kälte durch Jod nicht zur Oxydation zu bringen ist, bleibt die Probe stundenlang blau gefärbt trotz Anwesenheit organischer Substanz, die leicht mittels aktiven Chlors bei Siedehitze oxydiert werden könnte. — Es ist deswegen ratsam, die Bestimmung mit kleineren Mengen Wasser immer dort vorzunehmen, wo sich die in der Probe verbrauchte Jodmenge jener bei der Arsenitlösung allein verbrauchten nähert.

Versuche und Ergebnisse.

Die oben beschriebene Methode haben wir bei Untersuchungen einer großen Anzahl von Wasser- und Abwasserproben angewendet. In der Tabelle (S. 180) sind die typischsten Beispiele wiedergegeben. Es ist aus diesen Versuchen allgemein ersichtlich, daß die Chlorzahlen niedriger erscheinen, wenn man sie nach der Froboeseschen Vorschrift bestimmt. Je höher die Nitritkonzentration in der Wasserprobe selbst oder nach der Oxydation ist, desto größer ist der Unterschied zwischen den Zahlen der beiden Methoden, desto kleiner sind die Chlorzahlen bei der Ausführung nach Froboese, und desto schneller erfolgt das Nachblauen nach der beendigten Titration mit Thiosulfat (die Kreuze in der Spalte X geben dieses Nachblauen wieder). In den Fällen mit viel Nitriten kann die Chlorzahl nach Froboese sogar negativ erscheinen (Nr. 8). Dort aber, wo Nitrite überhaupt nicht oder nur in sehr kleinen Mengen vor oder nach der Oxydation auftreten, gibt es keine nennenswerten Unterschiede in den mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnissen (Nr. 1—3, 5, 7).

Die hier beschriebene neue Methode der Chlorzahlbestimmung in Wasser und Abwasser hat den Vorteil, genaue Ergebnisse auch überall dort liefern zu können, wo sich im Wasser viel Nitrite oder stickstoff-

haltige organische oder anorganische Verbindungen befinden. Sie arbeitet mit scharfen Titrationsendpunkten, ist einfach und leicht ausführbar.

In der bisherigen Fachliteratur wird bei der Beurteilung der Chlorzahl allgemein angenommen, daß das Verhältnis $\frac{\text{Chlorzahl}}{\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch}} > 1$ auf eine Verunreinigung durch fäkale oder wenigstens durch albuminoide Substanz hinweist. In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß dies nicht immer der Fall ist, und daß die gefundene Chlorzahl immer im Zusammenhang mit anderen Analyseergebnissen beurteilt werden muß.

Das mit Ammoniumchlorid versetzte Wasser (Nr. 9), bei dem dieses Verhältnis die Zahl 46,3 erreicht, zeigt uns einen solchen Fall. Hier enthält das Wasser keine Substanzen organischer Natur und die hohe Zahl des Quotienten Chlorzahl/KMnO₄-Verbrauch wird dadurch verursacht, daß Ammoniumsalze nur durch Chlor, nicht aber durch Permanganat oxydiert werden. — Ein anderes Beispiel zeigt das Wasser aus dem Braunkohlengebiet (Nr. 16). Hier ist dieses Verhältnis ebenfalls größer als 1 und doch kann auch hier von keiner fäkalen oder albuminoiden Verunreinigung gesprochen werden.

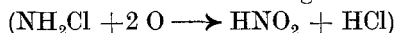
Im Gegensatz zu den oben angegebenen Beispielen könnten wir das Abwasser der Alkoholindustrie (Nr. 14) und des frischen Laubextraktes (Nr. 13) anführen. Im ersten Fall erreicht dieses Verhältnis kaum die Zahl 1, im zweiten ist es sogar kleiner als 1, und doch sind die beiden Wässer stark mit organischer Substanz albuminoiden Ursprunges verunreinigt gewesen.

Nach unserer Erfahrung bei der Beurteilung der Chlorzahl können wir den Schluß ziehen, daß der Quotient $\frac{\text{Chlorzahl}}{\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch}} > 1$ sehr oft eine frische fäkale Verunreinigung anzeigt. Doch darf dies nicht als Regel genommen werden. — Bei einem Wasser, das z. B. verhältnismäßig viel Ammoniak enthält und sonst vom hygienischen Standpunkt einwandfrei sein kann, finden wir oft diesen Quotienten größer als 1, und doch kann von einer fäkalen Verunreinigung keine Rede sein (wie z. B. bei Wässern aus tiefen artesischen Brunnen). Hingegen sinkt dieser Quotient bei älteren und schwächeren Verunreinigungen, selbst fäkalen Ursprunges, manchmal auch unter 1.

Es ist ersichtlich, daß der Hauptfaktor, der das Verhältnis $\frac{\text{Chlorzahl}}{\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch}} > 1$ bedingt, in den noch nicht ganz oxydierten Stickstoffverbindungen zu suchen ist, und zwar in solchen organischer

¹⁾ a. a. O.

sowie anorganischer Natur. Eine große Rolle kann dabei das Ammoniak selbst spielen, das durch Permanganat nicht angegriffen wird, und durch aktives Chlor — wahrscheinlich auf dem Wege der Chloraminbildung¹⁾



— der Oxydation unterliegt.

In jedem Fall sollen also auch alle anderen Analysenergebnisse bei der Bewertung der Chlorzahl in Betracht gezogen werden, was besonders für die Stickstoffverbindungen in Betracht kommt. Man soll auch nie die Tatsache aus dem Auge verlieren, daß die Abbauzwischenprodukte, die bei einem fortgeschrittenen Zerfall organischer Substanz fäkaler sowie pflanzlicher Natur entstehen, sich gegenüber der Oxydation ähnlich zu verhalten pflegen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß uns die Chlorzahlbestimmung bei richtiger Beurteilung aller Analysenergebnisse eine wertvolle Hilfe in die Hand gibt, mittels derer wir einen besseren Einblick in die Zusammensetzung des Wassers und Abwassers gewinnen können.

Zusammenfassung.

1. Die Methode zur Bestimmung der Chlorzahl nach Froboese gibt zu niedrige Resultate, wenn das Wasser stickstoffhaltige oxydierbare Verbindungen enthält.

2. Es wird eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl vorgeschlagen, bei der diese Fehler wegfallen.

3. Der Quotient $\frac{\text{Chlorzahl}}{\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch}} > 1$ ist durch die Anwesenheit stickstoffhaltiger oxydierbarer Verbindungen organischer sowie anorganischer Natur bedingt.

4. Chlorzahl und Permanganatverbrauch dürfen nur im Zusammenhang mit anderen Analysenergebnissen gedeutet werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. R. Klockmann. A. Schleicher.

Dichte. Eine einfache Methode zur genauen Bestimmung des schweren Wasserstoffisotops durch Wärmeleitfähigkeit haben H. Sachsse und K. Bratzler²⁾ mitgeteilt. Nach diesem Verfahren kann der Deuteriumgehalt von D-haltigen Wasserstoffgemischen auf 0,02% genau bestimmt werden. Gearbeitet wird in einem Gerät bei

¹⁾ G. E. Griffin, Journ. Americ. Water Works Ass. **26**, 1631 (1934).
²⁾ Ztschrift. f. physik. Chem. A **171**, 331 (1934).