

4. Bestimmung von Tellur in Blei.

Geeignete Linien für die Bestimmung geringer Mengen Tellur in Blei sind die beiden Linien Te_{2383-3} und Te_{2385-5} . Leider stört etwas die Untergrundschwärzung der benachbarten Bleilinie Pb_{2388-9} . Die Tellurlinien werden für die Auswertung mit der Bleilinie Pb_{2332-5} kombiniert. Es wurden nur verhältnismäßig niedrige Konzentrationen und das Intervall von 0,026% Te bis 0,053% Te untersucht. Als Negativmaterial wurde wie beim Arsen die Agfa-Normal-Platte verwendet, da die Diapositivplatte zu lange Expositionszeiten erfordert hätte, wenn noch eine einigermaßen ausreichende Schwärzung der Linien hätte erreicht werden sollen. Ungünstig ist ferner die Lage des Linienpaars im ansteigenden Teil der Gradationskurve und der verhältnismäßig große Abstand der beiden Linien (etwa 53 Å). Die Abhängigkeit der Schwärzungsdifferenz von der Konzentration ist aus Abb. 18 zu ersehen. In Abb. 19 ist nicht wie in den

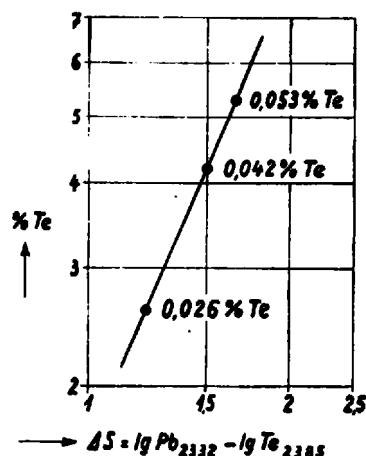


Abb. 18. Bestimmung von Tellur in Blei.

Abb. 11, 13 und 16 als Abscisse die Zahl der mit einem Elektrodenpaar durchgeführten Aufnahmen, sondern die Zahl des jeweils untersuchten Elektrodenpaars (10) eingetragen. Es sollte hier der Versuch gemacht werden, über das Ausmaß der Seigerung Aufschluß zu gewinnen, die bei einer größeren Anzahl aus einer Gußplatte geschnittener Elektroden auftritt. Wie Abb. 19 erkennen läßt, liegen in jeder Reihe 1–2 Elektroden hinsichtlich der Abweichungen vom

Mittelwert wesentlich oberhalb der Streugrenze von $\pm 5\%$. Durch wiederholte Versuche konnte der Nachweis erbracht werden, daß diese Abweichungen auf Inhomogenitäten in der Tellurverteilung zurückzuführen sind.

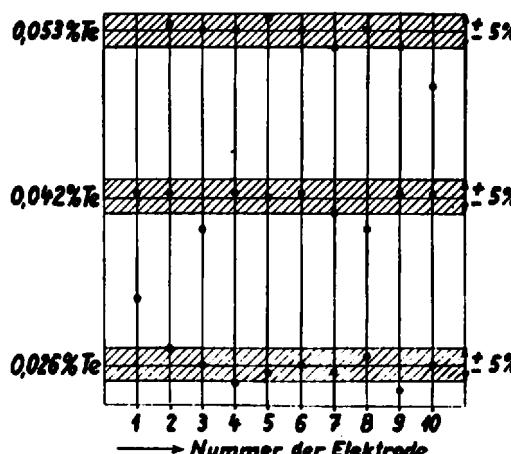


Abb. 19. Streuung der Analysenwerte von 3 × 10 Elektroden bei der Bestimmung von Tellur in Blei.

Wegen der mit den vorangehenden Untersuchungen nicht ganz vergleichbaren Verhältnisse wurde auf die Berechnung des mittleren Fehlers verzichtet. Aus den angeführten Gründen dürfte der mittlere Fehler bei der Tellurbestimmung jedoch merklich höher liegen als der mittlere Fehler bei den genannten anderen Elementen. Die untere Grenze für eine einigermaßen exakte Bestimmung von Tellur in Blei liegt bei etwa 0,01% Te.

Zusammenfassung.

1. Es werden die bei der spektralanalytischen Bestimmung kleiner Mengen von Zusatzsubstanzen in Blei auftretenden Fehlerquellen erörtert.
2. Es werden die Ergebnisse der Bestimmung von Arsen, Antimon, Wismut und Tellur in Blei mitgeteilt und Angaben über die Fehlerstreuungen gemacht.

Für die Untersuchung kamen Standard-Elektroden des Staatlichen Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem zur Verwendung.
[A. 89.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse III*)

Die Phosphorbestimmung

Von Dr. WALDEMAR OHLE

Aus der Hydrobiologischen Anstalt der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zu Plön in Holstein

Eingeg. 25. Mai 1938

Als Bestandteil der Nucleoproteide ist der Phosphor einer der wichtigsten Stoffe der belebten Natur und verdient als solcher ganz besondere Beachtung. Entsprechend dieser seiner hervorragenden Stellung unter den lebensnotwendigen Substanzen ist es auch erklärlich, daß künstliche Phosphordüngungen in der Land- wie in der Teichwirtschaft nahezu immer durchschlagenden Erfolg bringen; jedoch ist ein großer Fragenkomplex noch offen. Insbes. sind die Kenntnisse über den Phosphorstoffwechsel der Gewässer noch unzureichend, wobei die Fragen der künstlichen Düngung von Teichen besondere Bedeutung haben.

Ihrer Erforschung gilt ein wesentlicher Teil unserer Arbeit, und wir hatten uns daher eindringlich mit der Prüfung und Verbesserung der P-Methodik zu befassen, deren Ergebnisse wir im folgenden mitteilen.

1. Zustandsformen des Phosphors im Wasser.

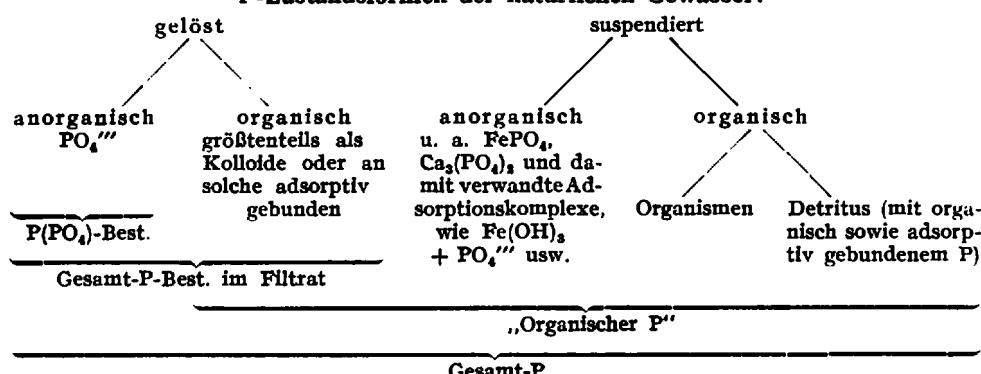
Der Phosphor kommt in den natürlichen Gewässern in einer ganzen Reihe von Zustandsformen vor, die, soweit sie allgemein wichtig sind, nach Möglichkeit in der chemischen Analyse zu erfassen sein müssen. Zunächst haben wir zwischen gelöstem und suspendiertem P zu unterscheiden, sodann zwischen anorganischer und organischer Festlegung. So ergibt sich folgende Übersicht:

*) I. s. diese Ztschr. 49, 206 [1936]; II. ebenda S. 778.

Tabelle 1.

Tabelle I.

P-Zustandsformen der natürlichen Gewässer.



Das gelöste anorganische Phosphat wird durch direkte Bestimmung in der Wasserprobe gefunden, der organische Anteil des gelösten Phosphors sodann durch Gesamt-P-Bestimmung in der von den Suspensoiden durch Filtration befreiten Probe, abzüglich der bereits ermittelten Phosphormenge. *Kalle* (1935) empfiehlt dafür die Benutzung von Blaubandfiltern (Nr. 589) der Fa. *Schleicher & Schüll*, weil sie eine maximale Porenweite von nur $1\text{ }\mu$ besitzen. *Cooper* (1937) zieht die Membranfilter vor, die allerdings nach *Wattenbergs* Angaben (1937) anfangs erhebliche Phosphatmengen abgeben. Wir selbst haben sehr gute Erfahrungen mit auf $0,75\text{ }\mu$ maximale Porenweite geeichten Cella-Filtern gesammelt unter Verwendung des „Neuen Stefi“-Filtrationsapparates (*Ohle* I 1936). Beim Beginn des Auswaschens geben die Cella-Filter meistens etwa $1\gamma\text{ P}(\text{PO}_4)_2/1$ ab; schließlich aber ist das Waschwasser phosphatfrei.

Der in den Suspensoiden festgelegte Phosphor wird durch Differenzbestimmung aus dem Gesamt-P der unveränderten Wasserprobe und dem Gesamt-P des Cellafiltrates ermittelt. Dieser Wert stellt bei Gewässern den Phosphorgehalt des Planktons dar, sofern die übrigen in Tab. 1 unter den Suspensoiden genannten Zustandsformen eliminiert werden können.

Die Differenz aus Gesamt-P und P(PO_4) ist häufig als „Organischer Phosphor“ bezeichnet worden. Das ist natürlich nur bedingt richtig, wie ebenfalls aus Tab. 1 zu erkennen ist, weil gleichzeitig vorhandene anorganische Schwebstoffe und Adsorptionsverbindungen miterfaßt werden.

Bei der Phosphoranalyse von Schlämmen, Böden, Pflanzenteilen usw. geht man zweckmäßig so vor, daß man die Stoffe zunächst mit Aqua dest. gut auswäschte, Cellulosefiltriert und im übrigen wie bei den Wässern vorgeht.

Das Prinzip der Gesamt-P-Bestimmung muß die Oxydation der organischen Anteile usw. und die Überführung des gesamten Phosphors in lösliches Phosphat sein. Sämtliche genannten Zustandsformen sollen schließlich in der colorimetrischen oder spektralphotometrischen Analyse als PO_4^{3-} erfassbar sein.

2. Phosphatbestimmung.

In der Wasserchemie hat sich die Molybdänblaureaktion bei weitem am besten gegenüber allen anderen Methoden bewährt. Äquivalent der Phosphatkonzentration entsteht aus den Reagenzien Ammoniummolybdat und Schwefelsäure in verdünnter Lösung durch Zugabe eines Reduktionsmittels — man wählt am besten Stannochlorid (Vgl. auch Stoll, 1938) —, die mehr oder weniger stabile, blau gefärbte Phosphor-Molybdänsäure, welcher nach Denigès (1920) die Formel $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Es handelt sich um ein oberflächenaktives Kolloid, das sich gegenüber Säuren und Alkalien nicht als besonders widerstandsfähig erweist und sogar durch Neutralsalze Veränderungen erleidet. Daher ist die genannte einfache Reaktion bei weitem nicht unter allen Bedingungen gleichartig anwendbar. Vielmehr sind diese in allen Fällen zu berücksichtigen, wenn die Analyse zuverlässig verlaufen soll. Auch die Konzentration der Reagenzien selbst ist

bedeutsam und ist stets, vor allem bei genauen Bestimmungen auf $0,001 \text{ mg P(PO}_4\text{)} / 1$ und weniger peinlichst genau zu halten.

Im Anschluß an die bereits umfangreiche Literatur über die Phosphatmethodik und auf Grund unserer eigenen methodischen Untersuchungen sind folgende Reagenzienzusätze zu wählen:

je 25 cm³ { 0,25 cm³ Molybdat-Schwefelsäure
 Lösung { 0,030 cm³ Stannochloridlösung.

Bei colorimetrischer Arbeitsweise werden die Reagenzien direkt in die Colorimeterröhren gegeben, bei Benutzung eines Photometers zweckmäßig in 25-cm³-Meßkolben oder in 50-cm³-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstopfen, und iunig mit dem Wasser vermengt. Nach einer Wartezeit von 10 min ist frühestens mit der Messung der Farbintensität zu beginnen, und sie ist, um sicher zu gehen, daß die Farbe noch nicht verblaßt ist, nicht länger als 30 min auszudehnen.

Reagenzien.

1. Molybdat-Schwefelsäure.
 $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4$ — 10% + H_2SO_4 — 50%
 im Verhältnis 1:3 vermischt.
 2. Zinnchloridlösung.
 1 g $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 10 cm³ HCl — 25%
 + 1 Stückchen Zinn + 40 cm³ Aqua dest.,
 mit Paraffinum liquidum überschichten.
 3. Phosphat-Standardlösung.
 0,439 g KH_2PO_4 („zu Enzymstudien nach Sörensen“)
 + H_2O zu 1000 cm³: 100 mg P/l; für den Gebrauch
 100fach zu verdünnen usw.
 4. Cyankaliumlösung.
 10 mg KCN + 100 cm³ H_2O .

Es werden ausschließlich Präparate pro analysi verwandt, soweit sie im Handel erhältlich sind. Die beste konz. Schwefelsäure des Handels ist die „für forensische Zwecke“. Die Molybdat-Schwefelsäure ist wochenlang haltbar, obgleich sie ein wenig lichtempfindlich ist, wie auch *Tischer* (1934) angibt. Mit Hilfe eines zwei Wochen alten Gemisches erhielten wir genau dieselbe Blaufärbung wie mit einem frisch bereiteten, während ein 2 Jahre lang bei normaler Beleuchtung aufbewahrtes Reagens um 20–25% zu hohe PO₄-Werte lieferte. Da es sich nicht vermeiden läßt, daß das Reagens von Zeit zu Zeit an das Tageslicht gebracht wird, empfehlen wir, es sicherheitshalber nicht länger als 1 Woche zu benutzen und für noch längere Zeit die Ammoniummolybdatlösung und die verd. Schwefelsäure gesondert vorrätig zu halten.

Die getrennte Zugabe von Molybdat und Schwefelsäure, wie sie von Wrangell (1926), im Anschluß daran Wereschschagin (1931) und neuerdings Stoll (1938) empfohlen, ist in jeder Hinsicht abzulehnen, vor allem in der Reihefolge Molybdat + Säure; denn dadurch wird die Bildung von Silicomolybdänblau weitgehend begünstigt, und die PO_4 -Werte fallen somit unter dem Einfluß des Kieselsäurekonzentrations viel zu hoch an.

dem Einfluß der Kieseisäurekonzentration viel zu hoch aus.
Das Aqua dest. muß am besten doppelt destilliert und P-frei sein. Wird jedoch viel Aqua dest. verbraucht, so bewahrt sich der neue, von der Fa. Schott & Gen. in den Handel gebrachte, völlig aus Glas bestehende Destillationsapparat nach Dr. Stadler sehr gut. Wir erhielten damit ständig ein Wasser von höchstens 0.002 mg P(PO_4^{3-})/l. Gehalt. Diese

geringe Konzentration stört bei Serienuntersuchungen nicht und wird durch Parallelbestimmungen eliminiert.

Die Zinnchlorürösung wird von den Binnengewässerforschern viel stärker angesetzt, als es in der Meereschemie üblich geworden ist (*Kalle*, 1931/1935; *Wattenberg*, 1937). Hier wird eine Lösung von 0,5% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ benutzt, während *Denigès* (1920) in seiner ersten Veröffentlichung eine 1%ige Sn-Lösung vorschreibt, d. s. 1,90 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Juday* (1928) u. Mitarb. haben 2,15 g benutzt. *Tischer* (1934) ist in seiner wertvollen Arbeit bei dem ursprünglichen *Denigès*-Reagens geblieben, und in gleicher Weise nahmen wir diese Vorschrift als Ausgangspunkt unserer Prüfungen. 1 g $\text{Sn}^{++}/100 \text{ cm}^3$ entsprechen 1,90 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/100 \text{ cm}^3$. Der Einfachheit halber lösen wir genau 2,0 g des Salzes in 100 cm³.

Die nach obiger Vorschrift angesetzte Sn^{++} -Lösung wäre höchstens einen Tag lang brauchbar, wenn sie nicht zur Abdichtung gegen Luftsauerstoff, der das Sn^{++} sehr schnell zu Sn^{+++} oxydiert, mit Paraffinöl überschichtet würde (*Rakestraw*, 1933). Das Reagens läßt sich bequem mit Hilfe einer Pipette aus der Vorratsflasche entnehmen und ist Wochenlang brauchbar. Eine 20 Tage alte Lösung erzeugte die gleiche Farbintensität wie eine frisch bereitete.

Welche Menge des Reagens erzeugt nun die stärkste und beständigste Blaufärbung? Zur Beantwortung dieser Frage haben wir Reihen von durchgehend 0,040 mg P(PO_4)₁ Gehalt mit ansteigenden Stannochloridmengen versetzt und die entstehende Farbintensität gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Kurve Abb. 1 dargestellt. Zunächst verläuft die Kurve sehr steil und erreicht bei 8 mg

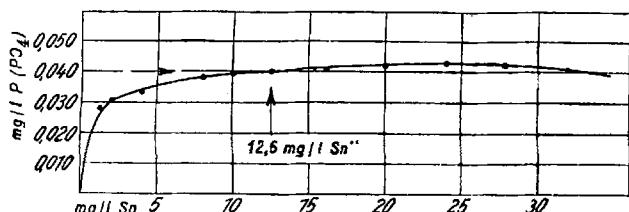


Abb. 1. Einfluß verschiedener Zinnchlorürmengen auf das Phosphomolybdänblau.

$\text{Sn}^{++}/1$ annähernd die Horizontale. In dem Bereich von 8—24 mg $\text{Sn}^{++}/1$ macht der flache Kurvenanstieg jedoch noch 0,005 mg P/l aus bei Anwendung einer Lösung von 0,040 mg P/l. Die Abmessung der Reagenzienmenge hat also bei sorgfältigen Bestimmungen unbedingt genau zu erfolgen, wenn die Ergebnisse vergleichbar sein sollen. Es ist angezeigt, auf das Zutropfen des Stannochlorids möglichst gänzlich zu verzichten und es grundsätzlich mit Hilfe einer in $1/100 \text{ cm}^3$ eingeteilten Pipette zuzugeben.

Nach Erreichung eines Maximums fällt die Kurve infolge der farbvermindernden Wirkung der HCl des Reduktionsreagens schließlich wieder ab. Die günstigste Menge liegt demnach zwischen 8 und 24 mg $\text{Sn}^{++}/1$. Wir haben uns für einen Bereich entschieden, bei dem eine kleine Veränderung der Reagenzienmenge niemals bedeutsam sein kann, nämlich 12,6 mg $\text{Sn}^{++}/1$ (vgl. die Kurve Abb. 1), entsprechend einer SnCl_2 -Konzentration von 24,0 mg/l und 0,030 cm³ Reagens je 25 cm³ Probe. Dieses Ergebnis deckt sich im wesentlichen mit den Angaben *Tischers* (1934), der 18,88 mg $\text{SnCl}_2/1$, d. s. 9,93 mg $\text{Sn}^{++}/1$ gewählt hat, mit dem Unterschied, daß wir uns sicherheitshalber auf der horizontalen Strecke der Kurve (Abb. 1) noch etwas weiter vom Wendepunkt entfernen.

Die in der Meeresforschung übliche Konzentration des zugesetzten Stannochlorids unterscheidet sich davon folgendermaßen:

Tabelle 2.

Die bei der PO₁-Bestimmung von verschiedenen Autoren angewandten Sn^{++} -Mengen.

	je 100 cm ³ Reagens			je 100 cm ³ Probe	
	g Sn^{++}	g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	cm ³ HCl vom spez. Gew.	cm ³	mg Sn^{++}
<i>Kalle</i>	0,26	0,50	32 von 1,19	0,15 + 0,15	0,78
<i>Wattenberg</i> ..	0,26	0,50	9,1 von 1,19	0,15	0,39
<i>Tischer</i>	1,00	1,90	20 von 1,125	0,118	1,00
<i>Juday</i>	1,13	2,15	20 von 1,125	etwa 0,1	1,13
<i>Ohle</i>	1,05	2,00	20 von 1,125	0,12	1,26

Wie sich aus der Kurve (Abb. 1) ableiten läßt, verbürgt erst ein Sn^{++} -Gehalt von mehr als 0,8 mg/100 cm³ Probe auch bei gewissen unvermeidbaren Schwankungen der Konzentration und der Menge des zugesetzten Stannochlorids zuverlässige Messungen des Phosphorgehaltes der Binnengewässer.

Beim Salzwasser liegen die Dinge offenbar anders (*Kalle*). Sicherlich ist dafür das Natriumchlorid verantwortlich zu machen; denn die Chloridionen verändern den Kolloidcharakter der Phosphormolybdänsäure grundsätzlich, führen sogar ihre Koagulation herbei. Schon in 1—2%iger NaCl-Lösung verrät die gänzliche Farbänderung vom reinen Blau in Grünblau die Umgestaltung des Kolloids. *Tischer* vermutet die Bildung von MoOCl_3 , während *Kalle* (1934), der ursprünglich eine Beteiligung von Kieselsäure annahm, Molybdat, Chlorid und Zinnionen gleichzeitig als maßgeblich für die Ausbildung der Farbänderung ansieht und weiter sagt: „Eine Erhöhung des Zinnchlorür-Reagenszusatzes führt daher bereits von sich aus zum Auftreten des Gelbstiches.“

Wir fanden jedoch, daß die Gegenwart von Sn^{++} dafür nicht erforderlich ist, wenn auch die Gelbfärbung dann ebenso zustande kommt. In schwefelsaurer Lösung bildet sich, wie wir annehmen müssen, durch Zusammenwirken von MoO_4^{--} und Cl^- ein gelblich gefärbtes Molybdänsäure-Ammoniumchlorid, ein Heteropolymolybdat, etwa von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_5[\text{ClVII}(\text{MoO}_4)_6] \text{aq}$. Darin ist das Molybdän sechswertig (MoO_3). Wird dann SnCl_2 zugesetzt, so wird das Molybdän zum großen Teil reduziert, u. a. zur Fünfwertigkeit, die sehr leicht zur Bildung von Molybdänylverbindungen (MoO_3^{III}) führt, etwa zu dem grünen Ammoniummolybdänylchlorid $[(\text{NH}_4)_2(\text{MoOCl}_5)] \text{aq}$, das bei Anwesenheit von Alkalichloriden, wie im Meerwasser, stets entsteht, in Aqua dest. und in Süßwässern nur in geringem Maße.

Die Umsetzungen bei der Phosphatbestimmung im Salz- und Süßwasser sind also weitgehend verschiedener Natur, dementsprechend auch teilweise die anzuwendenden Mengen der Reagenzien. Bei colorimetrischer Arbeitsweise sind die Phosphat-Standardlösungen durch Zusatz von reinstem NaCl dem Chloridgehalt der Untersuchungsproben anzupassen (*Kalle*, *Wattenberg*). In der spektrophotometrischen Analyse wird das gelbe Licht durch ein geeignetes Filter abgeschirmt. *Kalle* (1934) fand das zum *Pulfrich*-Photometer gelieferte Filter S 72 als am besten geeignet für die meeres-chemische Phosphatbestimmung. Es ist ein reines Rotfilter mit dem wirksamen Filterschwerpunkt bei 729 m μ . *Urbach* (1937) dagegen wählt das Filter S 61, dessen Filterschwerpunkt bei 619 m μ liegt und zu dem auch wir uns wegen seiner geringen Filterbreite entschlossen haben.

Ein weiterer Unterschied in der Anwendung der beschriebenen Phosphatmethode in der Süßwasser- und Meeresforschung beruht auf dem Arsengehalt, der im Meere offenbar viel größer als in Binnengewässern ist. Weiteres soll darüber im Kapitel über die Gesamtphosphorbestimmung gesagt werden, weil Arsenverbindungen auch in der Meereschemie bei direkter Phosphatanalyse fast bedeutungslos sind.

Größere Beachtung verdienen in der Limnologie Eisen-salze und organische Substanzen. *Tischer* (1934) hat die sauerstoffübertragende Wirkung der Ferritionen eingehend untersucht; viel wichtiger sind in der freien Natur die Ferrooverbindungen, die eine, wenn auch geringe, reduzierende Wirkung ausüben. Teilweise sind auch die gelösten Manganosalze zu berücksichtigen. Bei Gegenwart von mehr als 0,05 mg Fe/l haben wir mit dem von *Tischer* vorgeschlagenen Verfahren gute Erfahrungen gesammelt und können es allgemein empfehlen. Kurz vor Zugabe der eigentlichen Reagenzien wird die zu untersuchende Lösung mit 0,5 cm³ einer 1/100%igen Cyankaliumlösung je 25 cm³ versetzt. Nach dem Umschütteln erfolgt sofort der Zusatz von Molybdat-schwefelsäure und Stannochlorid. Diese KCN-Menge macht einen Eisengehalt bis zu 0,30 mg Fe/l unschädlich.

Humusstoffe und andere organische Substanzen wirken ebenfalls auf die Molybdänblaumethode ein, indem das Mo^{VI} des Molybdates zu Mo^V und weiter reduziert wird. In wässriger Lösung tritt Hydrolyse ein, und auf diese Weise bildet sich Mo(OH)_5 , das der Lösung eine braune Färbung verleiht.

Bei der Colorimetrie ist dieser Farbumschlag durch eine parallel geschaltete, ebenfalls mit Molybdat-Schwefelsäure zu behandelnde Probe auszugleichen. Wenn auch das Rotfilter

S 61 alle gelben Farben absorbiert, so ist doch auch bei dieser Arbeitsweise die Einschaltung einer Komparatorprobe zweckmäßig. Sie ist ohnedies erforderlich mit Rücksicht auf den Ausgleich der Eigentrübung der Untersuchungsprobe; denn es ist nicht immer ratsam, die Suspensioide vor Durchführung der PO_4 -Analyse zu entfernen. Wattenberg (1937) befürchtet, daß das kolloidale Molybdänblau von den Trübungsstoffen stets adsorbiert und damit der Bestimmung entzogen wird. Daher hält der Autor die Filtration stark getrübter Wasser durch Blaubandfilter Nr. 589 für angezeigt.

Wir haben es in der Limnologie, besonders bei Teichen, sehr häufig mit stark getrübten Wassern zu tun und untersuchten in vielen Fällen die Proben direkt und anschließend ihre Filtrate auf PO_4 . Wir fanden in den Filtraten teilweise mehr Phosphat als in dem Ausgangswasser. Mehrfach aber war in dem Filtrat bedeutend weniger PO_4^{3-} nachzuweisen. Die Lösung des Rätsels brachte die Untersuchung des Filterrückstandes. Es war in solchen Fällen stets reich an Eisen- und Manganhydroxyd, woran das Phosphat festgelegt worden war. Bei Anwendung der Filtration ist also Vorsicht geboten. Zweckmäßiger ist in solchen Fällen die Zentrifugierung.

Enthält ein natürliches Wasser freie Säure, so ist diese vor Beginn der Phosphatbestimmung mit $(\text{NH}_4)\text{OH}$ zu neutralisieren. In bezug auf die Einzelheiten möge auf die Methode der Gesamt-P-Analyse verwiesen sein. Schwefelwasserstoff ist vor der Analyse durch starkes Schütteln der Wasserprobe oder u. U. mittels Durchleiten von Wasserstoff zu entfernen.

Auch die Temperatur hat bei der PO_4 -Methode einen gewissen Einfluß, und zwar kamen wir zu ganz ähnlichen Ergebnissen wie Kalle (1934). Wir benutzten Phosphat-Standardlösungen von 0,040 mg $\text{P}(\text{PO}_4)/\text{l}$ Gehalt und fanden:

Tabelle 8.
Temperatureinfluß auf die PO_4 -Bestimmung.

Gefundene mg P/l	t °	% von 0,040 mg P/l bei 20°	%/°
0,038	15	95	1,0
0,040	20	100	0,8
0,043	30	108	1,0
0,046	35	113	

Sämtliche Proben sind möglichst bei Zimmertemperatur zu untersuchen, so daß die Korrektur in Wegfall kommt.

Schließlich kommen wir zurück auf die oben von uns gegebene Vorschrift, die Messung der Farbintensität des Molybdänblaus 10 min nach Zugabe der Reagenzien zu beginnen und spätestens nach 30 min zu beenden. Es zeigte sich bei allen von uns vorgenommenen Beobachtungen des zeitlichen Verlaufs der Blaufärbung ein Anstieg bis zur 10. Minute, ein bis etwa zur 30. bis 40. Minute während der Stillstand, dann ein allmähliches Abfallen, und schließlich wurde die Lösung trübe infolge der allmählichen Oxydation der Sn^{2+} -Ionen. Tabelle 4 soll ein Beispiel für eine solche Beobachtung bringen, bei der eine Phosphat-Standardlösung von 0,040 mg P/l benutzt wurde:

Tabelle 4.
Zeitlicher Verlauf der Molybdänblaubildung.

min	D %
2	44,5
3	38
4	31,5
5	29
6	28
7	27
8	26
10	25
12	25
15	25
32	26
60	28
110	22

Liegen die Phosphatkonzentrationen bei 0,100 mg P/l und höher, so lassen sich vorteilhaft die von der Fa. Zeiss mit dem Pulpho³⁾ gelieferten Küvetten verwenden. Für geringere Mengen, wie sie meist bei Gewässeruntersuchungen

³⁾ Pulfrich-Photometer.

in Frage kommen, ist es ratsamer, Gefäße mit größerer Schichtdicke zu gebrauchen. Wir arbeiten i. allg. mit den Mikroabsorptionsrohren von 250 mm Länge. Zu ihrer Füllung sind nur etwa 20 cm³ Wasser notwendig.

Die Arbeitsweise ist somit sehr einfach:

Je 25 cm³ Wasser von Zimmertemperatur werden in zwei 50-cm³-Erlenmeyer-Kölbchen gebracht und mit 0,25 cm³ Molybdat-Schwefelsäure versetzt. Bei einem Eisengehalt von mehr als 0,05 mg Fe/l sind vorher 0,5 cm³ 0,01%ige KCN-Lösung zuzugeben. In dem einen der beiden Kölbchen wird sodann das Phosphormolybdänblau durch Zufügung von 0,030 cm³ SnCl_2 -Lösung erzeugt. Nach einer Wartezeit von 10 min werden die beiden Proben mit Hilfe einer Pipette in die Mikroabsorptionsrohre überführt und der Extinktionskoeffizient unter Vorschaltung des Spektralfilters S 61 im Pulpho oder einem anderen Photometer bestimmt. Aus der Eichkurve (Abb. 2) und aus der Tab. 6 sind die $\text{P}(\text{PO}_4)$ -Konzentrationen in mg/l nach Abzug des sehr geringen P-Gehaltes der Reagenzien und unter Berücksichtigung der zugesetzten Reagenzienmenge direkt abzulesen. Ist die Blaufärbung so dunkel, daß der Extinktionskoeffizient größer als 1,70 ausfällt, so empfehlen wir, vor der Messung zu verdünnen. Die Phosphormolybdänäsure erleidet bei 2—4facher und weiterer Verdünnung keine Zersetzung.

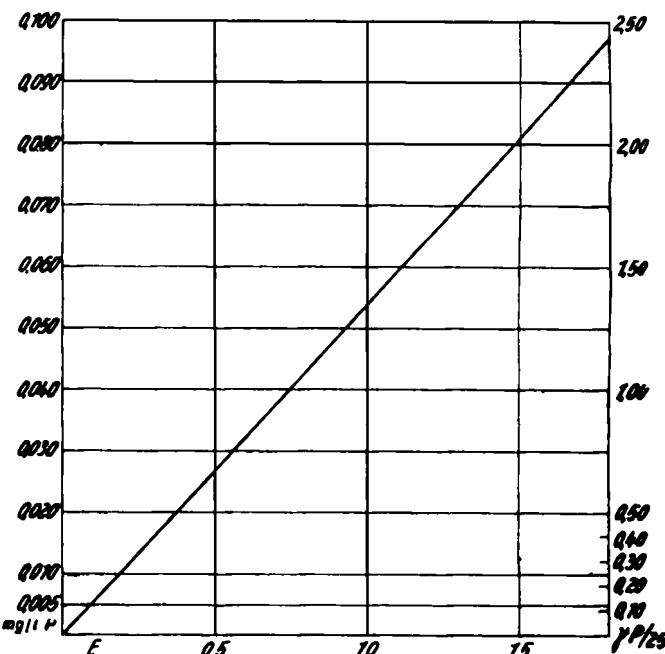


Abb. 2. Eichkurve für die Extinktionskoeffizienten mit den zugehörigen Phosphatkonzentrationen bei 20° unter Verwendung der 25-cm-Mikroabsorptionsrohre und des Filters S 61.

3.-Die Gesamtphosphorbestimmung.

Die gelösten organischen Verbindungen, sowie diejenigen der anorganischen und organischen Suspensioide des Wassers einschließlich des Planktons, der Sedimente und Böden (vgl. Tab. 1) müssen zunächst aufgeschlossen und in lösliches Phosphat übergeführt werden, bevor sie mit der Molybdänblau-Methode, die sich auch hierbei bewährt hat, zu erfassen sind. Die von Juday u. Mitarb. (1928) benutzte, durch Robinson u. Kemmerer (1930), sodann durch Titus u. Meloche (1931) verbesserte Methode des Aufschlusses mit Hilfe von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure führt sehr leicht zu Komplikationen, indem ein Rest des Oxydationsreagens, das dem starken Erhitzen widerstand hat, auf den blauen Farbstoff einwirkt. Kalle (1935) arbeitete für die Meereschemie ein Verfahren aus, bei dem die nasse Veraschung der organischen Substanzen in der Schwefelsäureschmelze mit Zusatz von Kupfersulfat zur Katalysierung des Vorganges vorgenommen wird. Bei humosen oder planktonreichen Wässern, sowie bei Sedimenten der Gewässer, vermochten wir bei Befolgung dieser Arbeitsvorschrift keine vollständige Oxydation der organischen Stoffe zu erreichen.

Die besten Erfahrungen machen wir mit dem bei der Untersuchung von Pflanzensubstanzen bekannten, von Kreps u. Osadchi (1933), sodann verbessert von Cooper (1934), in die Meeresforschung eingeführten und von uns modifizierten Verfahren unter Benutzung von Wasserstoffsuperoxyd als sauerstofflieferndes Agens. Nach Cooper dampft man die Proben in Gegenwart von H_2SO_4 ein und behandelt den Rückstand mit Perhydrol. Die Oxalsäure, die nach Kalles Angaben in dem Verfahren von Kreps u. Osadchi aus dem H_2O_2 entsteht, wird in dieser verbesserten Methode des englischen Autors durch starkes Erhitzen unschädlich gemacht. Nach Durchführung der Nachbehandlungen wird die klare Lösung mit Aqua dest. bis zur Marke des benutzten Meßkolbens aufgefüllt.

Den Einfluß der in der Lösung verbleibenden freien H_2SO_4 versucht Cooper durch starke Verdünnung auszuschalten. Schwefelsäure drückt die Farbintensität des Phosphormolybdänblaus sehr stark herab, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist. Tischer (1934) hat darauf ebenfalls hingewiesen. Wir konnten nicht immer so viel Aqua dest. zur Lösung hinzufügen, daß der Säureeinfluß ausblieb; denn durch die gleichzeitige Verdünnung des Phosphates hätte andererfalls, da der P-Gehalt der betreffenden Proben gering war, die Genauigkeit der Bestimmung erheblich gelitten.

Wir entschlossen uns daher zur Neutralisation der H_2SO_4 mit Hilfe von 2,5%iger Ammoniaklösung, die auch Kalle (1935) in seiner oben genannten Methode anwendet. Dabei aber entsteht Ammonsulfat, das im Gegensatz zu H^+ -Ionen die blaue Färbung auf Grund der SO_4^{2-} -Ionen verstärkt (Abb. 3),

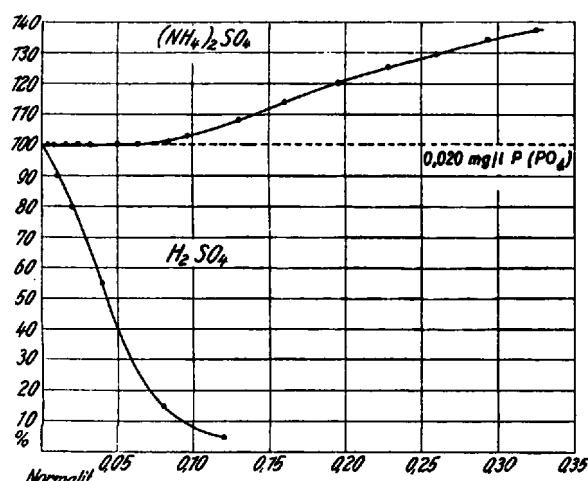


Abb. 3. Einfluß von Schwefelsäure und von Ammonsulfat auf das Phosphormolybdänblau in Prozenten der Färbung für 0,020 mg P(PO_4)/l.

so daß die von Kalle (Vgl. auch Stundl, 1937) gegebene Vorschrift auf unsere Untersuchungen nicht übertragbar ist.

Es bewährt sich, die Farbverminderung der SO_4^{2-} durch die Farbverminderung des H^+ auszugleichen, indem wir zunächst die H_2SO_4 bei Gegenwart von p-Nitrophenol bis zum $pH = 7,0$ mit NH_4OH neutralisieren und anschließend wieder H_2SO_4 zur Lösung geben. Durch Serienuntersuchungen ermittelten wir, daß genau 2,0 cm³ n- H_2SO_4 die Farbverstärkung des Ammonsulfates vollständig ausgleichen, wenn zum Aufschluß der Proben 0,40 cm³ konzentrierte H_2SO_4 benutzt werden sind.

Die PO_4 -Analyse ergibt auf diese Weise nach dem erfolgten Aufschluß mit H_2O_2 und H_2SO_4 in der Hitze sehr zuverlässige Werte (Tab. 5).

Tabelle 5.
Prüfung des neuen Gesamt-P-Verfahrens.

	mg P/l					
Soll	0,004	1	0,010	0,020	0,030	0,036
st	0,004	1	0,0105	0,020	0,0295	0,036

Wir geben somit folgende Arbeitsvorschrift für die Gesamt-P-Bestimmung in Wässern, Plankton, Gewässersedimenten, Böden und Pflanzenteilen:

10 cm³ Wasser oder eine abgewogene Menge festen Materials mit 10 cm³ Aqua dest. werden in einem 50-cm³-Kjeldahl-Kolben, der vorher gründlich mit verd. Schwefelsäure ausgekocht ist und kein Phosphat mehr abgibt, überführt, sodann mit 0,4 cm³ konz. H_2SO_4 versetzt.

Böden, Sedimente usw. werden bei 105° getrocknet und im Achatmörser pulverisiert. Mengen von etwa 50 mg werden in kleinen, von uns eigens für diesen Zweck konstruierten Schiffchen aus Jenaer Glas ($l = 12$, $br = 5$, $h = 3$ mm mit kleinen Füßchen und Griff), die vorher ebenso wie die Kolben ausgezeichnet gereinigt worden sind, auf einer Torsionswaage (oder einer anderen Waage) abgewogen. Die Schiffchen mit dem Material läßt man in die Kjeldahl-Kolben gleiten. Auf diese Weise bringt man den Boden ohne Schwierigkeiten quantitativ in den Kolben, ohne daß nur ein Stäubchen am Kolbenhals hängen bliebe. Das Glasschiffchen macht den ganzen folgenden Analysengang mit und dient gleichzeitig als Siedesteinchen.

Man setzt zweckmäßig sechs Aufschlußkölben zu gleicher Zeit an, dampft das Wasser im Sandbade auf dem Gestell, das für den N-Aufschluß gebräuchlich ist, innerhalb $1\frac{1}{2}$ h ein und erhitzt bis zum Auftreten der SO_3 -Dämpfe. Nach dem Abkühlen des Rückstandes bis auf etwa 40° wird tropfenweise reinstes Perhydrol zugegeben und zwischendurch schwach erwärmt. Bei Wässern genügen i. allg. 4 Tropfen, bei Schlamm und ähnlichen Substanzen sind teilweise 8—10 Tropfen erforderlich, bis die Schmelze farblos wird. Anschließend wird stark erhitzt, bis die SO_3 -Dämpfe im Laufe von etwa 10 min lichter, also wasserfrei werden. Man läßt bis auf etwa 40° abkühlen, versetzt mit 10 cm³ Aqua dest., dampft bei schwachem Sieden ein und erhitzt, bis wiederum lichte SO_3 -Dämpfe zu bemerken sind. Nach dem Abkühlen auf etwa 40° gibt man erneut 10 cm³ Aqua dest. hinzu.

Sobald die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wird sie mit 2,5%igem NH_4OH bei Gegenwart des Indicators p-Nitrophenol (2 Tropfen) bis zur schwachen Gelbfärbung ($pH = 7,0$) titriert (Verbrauch: ungefähr 11 cm³). Man versetzt dann mit 2,0 cm³ n- H_2SO_4 und bringt die gesamte Lösung quantitativ in einen 50-cm³-Meßkolben, worin bis zur Marke mit Aqua dest. aufgefüllt wird. Nunmehr wird die Lösung, die den gesamten P als Phosphat enthält, zentrifugiert, um die Schwebstoffe, in erster Linie die Kieselsäure, niederzuschlagen. 2,0 cm³ der überstehenden, klaren Flüssigkeit werden in einen 50-cm³-Meßkolben pipettiert und mit etwa 40 cm³ Aqua dest. verdünnt.

Übersteigt der jetzt in Lösung befindliche Eisengehalt die 0,05-mg/l-Fe-Grenze — bei Seesedimenten und Böden ist das der häufigste Fall —, so wird das Eisen durch Zugabe von 1 cm³ 0,01%iger KCN-Lösung in ein komplexes Salz übergeführt (Tischer, 1934) und damit bis zu einer Höchskonzentration von 0,30 mg/l Fe unschädlich gemacht.

Das gesamte Arsen ist beim Aufschluß ebenfalls oxydiert und in Arsenat umgewandelt worden, welches mit Molybdän auch ein blaues Kolloid ausbildet, so daß das As in der Analyse als Fehler beim „organischen P“ auftritt. Kalle (1935) reduziert das As⁺⁺⁺ bei Zimmertemperatur innerhalb $1\frac{1}{2}$ h durch 0,5 cm³ 4%ige Thioharnstofflösung zu As⁺⁺, wobei das Phosphat unverändert bleibt. Das dreiwertige Arsen aber ist unwirksam bei der P-Bestimmung. Cooper (1937) hat bei Anwendung dieses Verfahrens keinen Erfolg gehabt, weil die Umsetzungsbedingungen, wie er schreibt, „schwierig zu reproduzieren“ seien. Nach unseren Erfahrungen ist der Arsengehalt der Binnengewässer sehr gering. Dementsprechend blieben die P-Werte bei Durchführung der Thioharnstoffvorbehandlung die gleichen.

Schließlich werden die eigentlichen Reagenzien zur Phosphatbestimmung, nämlich 0,50 cm³ Molybdat-Schwefelsäure und 0,060 cm³ Zinnchloridlösung, in den Kolben gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Nach 10 min erfolgt die Messung der Farbintensität im Photometer unter Vorschaltung des Spektralfilters S 61 oder im Colorimeter. Bei Verwendung der 25-cm³-Mikroabsorptionsrohre des Pulpho ist der dem Extinktionskoeffizienten entsprechende P-Wert aus der Kurve (Abb. 2) abzulesen, und daraus ergibt sich die Gesamt-P-Konzentration der Probe nach Abzug der geringen, in den Reagenzien und im Aqua dest. enthaltenen Phosphatkonzentration unter Berücksichtigung des Verdünnungsgrades (z. B. 125fach). Der genaue Verlauf der Eichkurve ist in Tab. 6 verzeichnet;

Tabelle 6.

Eichwerte der Extinktionskoeffizienten (ε) für P(PO_4) bei Verwendung der 250-mm-Mikroabsorptionsrohre und des Filters S 61 für 20°.

t	ε P/25 cm ³	mg P/l
0,01	0,014	0,0005
0,10	0,195	0,0054
1,00	1,346	0,0598
2,00	2,693	0,1077

Reagenzien.

1. Molybdat-Schwefelsäure
 2. Zinnchlorürlösung |
 3. Phosphat-Standardlösung | Vgl. den Abschnitt
 über die Phosphatbestimmung.
 4. Kaliumcyanidlösung
 5. Schwefelsäure
 pro analysi, 1,84, für forensische Zwecke.
 6. Perhydrol pro analysi.
 7. p-Nitrophenollösung wässrig, 0,5%/
 8. Ammoniaklösung
 25%ige Ammoniakflüssigkeit (0,910),
 pro analysi, 10fach mit Aqua dest. verdünnen.
 9. n-Schwefelsäure
 10. Thioharnstofflösung
 4 g in 100 cm³ Aqua dest.

Zusammenfassung.

Nicht nur für wasserchemische Zwecke, sondern auch bei Boden-, Sediment- und Pflanzenuntersuchungen bewährt sich die Molybdänblau-Methode am besten. Die verschiedenen Zustandsarten des Phosphors in natürlichen Gewässern werden im Hinblick auf ihre chemisch-analytische Erfassung besprochen.

Bei der Phosphatbestimmung wird die intensivste und zugleich beständige Blaufärbung bei Anwendung von 0,25 cm³ Molybdat-Schwefelsäure und 0,030 cm³ Zinnchlorürlösung für 25 cm³ Lösung bzw. Wasser erhalten, entsprechend einer Sn²⁺-Konzentration von 12,6 mg/l Wasserprobe. Die Ausschaltung verschiedener Fehlerquellen wird angegeben.

Proben von Böden und ähnlichen Substanzen werden nach dem Trocknen und Pulverisieren in kleinen Gläschiffchen abgewogen und mit diesen im P-Aufschluß der Einwirkung des zur Oxydation verwandten Perhydrols und der Schwefelsäure unterworfen, wobei das Schiffchen zugleich als Siedesteinchen wirksam ist. Der Säureüberschuß wird mit NH₄OH neutralisiert bis zum pH = 7,0 (p-Nitrophenol), und dann werden zur Aufhebung der farbvertiefenden Wirkung des Ammonsulfates durch die farbvermindernde Schwefelsäure genau 2,0 cm³ n-H₂SO₄ hinzugegeben. Die gefundenen P-Werte stimmen sehr gut mit den Konzentrationen von Kontrolllösungen überein. Der Einfluß von Eisen wird durch Cyanid unschädlich gemacht. Die Arsenate können nach Kalle durch Thioharnstoff zu Arseniten reduziert und damit aus dem Analysengang ausgeschaltet werden.

Berichtigung: In der 2. Folge der Reihe „Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse“ in dieser Zeitschrift 49, 778 [1936] ist in dem 3. Abschnitt unter der Reagenzienangabe ein Druckfehler unterlaufen. Es muß heißen „20 g NaBr“ und nicht „20 g NaBrO₃“!

Schrifttum.

- L. H. N. Cooper, The determination of phosphorus and nitrogen in plankton, Z. Marine Biolog. Assoc. 19, 755 [1934]. „Organic“ Phosphorus in sea water from the English Channel, ebenda 21, 673 [1937].
 R. Czerny, Die zweckmäßige Ausgestaltung der qualitativen Wasseranalyse zur Beurteilung fischereilicher Belange, Z. Fischerei 30, 647 [1932].
 G. Denigès, Reaction de coloration extrêmement sensible des phosphates et des arseniates, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 171, 802 [1920].
 Einheitsverfahren der physikal. u. chem. Wasseruntersuchung, Verlag Chemie, Berlin 1936.
 C. Juday, E. A. Birge, G. J. Kemmerer u. R. J. Robinson, Phosphorus content of lake waters of north-eastern Wisconsin, Trans. Wisc. Acad. Sci. 28, 233 [1928].
 K. Kalle, Meereskundl. chem. Untersuchungen mit Hilfe des Zeisschen Pulfrich-Photometers, I. Ann. Hydrogr. 1931, 313; II. ebenda 1933, 124. III. Method. Untersuchung der Phosphatgehaltsbestimmung, ebenda 1934, 65, 95. IV. Der Einfluß chemischer Stoffe auf die Phosphatgehaltsbestimmung, ebenda 1935, 58. V. Die Bestimmung des Gesamt-Phosphorgehaltes, des Plankton-Phosphorgehaltes (lebende Substanz) u. Trübungsmessungen, ebenda 1935, 195.
 E. Kreps u. M. Osadchi, The organic phosphorus in the sea, Int. Rev. ges. Hydrob. u. Hydrogr. 29, 221 [1933].
 H. F. Kuisel, Neue Methoden der Wasseranalyse. VI. Bestimmung des Phosphat-Ions nach der „Molybdänblau“-Methode, Helv. chim. Acta 18, 335 [1935].
 H. Linser, Biochem. Untersuchung von natürl. Gewässern, Handb. d. Pflanzenanalyse 4, Wien 1932.
 R. Maucha, Hydrochem. Methoden in der Limnologie. Die Binnengewässer 12. A. Thienemann, Stuttgart 1932.
 W. Ohle, Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse I, diese Ztschr. 49, 206 [1936]; II, ebenda 49, 778 [1936].
 N. Rakestrav u. F. Lutz, Arsenic in sea water, Biol. Bull., Woods Hole, Mass. 65, 397 [1933].
 R. J. Robinson u. G. Kemmerer, Determination of organic phosphorus in lake waters, Trans. Wisc. Acad. Sci. 25, 117 [1930].
 K. Stoll, Colorimetrische Phosphatbestimmung in trüben und kiesel-säuerreichen Wässern, Z. analyt. Chem. 112, 81 [1938].
 K. Stundl, Zur Methodik des Gesamtstickstoffs und -phosphors im Wasser und im Plankton, Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 120, 226 [1937].
 J. Tischer, Über die Bestimmung der Phosphorsäure mittels der Phosphor-Molybdänblau-Methode u. deren Anwendung auf Pflanzenaschen, Z. Pflanzenährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 38, 192 [1934].
 L. Titus u. V. W. Meloche, Note on the determination of total phosphorus in lake water residues, Trans. Wisc. Acad. Sci. 26, 441 [1931].
 C. Urbach: Stufenphotometr. Trinkwasseranalyse. Monographien a. d. Gesamtgeb. d. Mikrochemie. E. Haim & Co., Wien-Leipzig 1937.
 H. Wattenberg, Methoden zur Bestimmung von Phosphat, Silicat, Nitrit, Nitrat und Ammoniak im Seewasser, Rapports et Procès-Verbaux des Réunions 108, 5 [1937].
 G. J. Wereschtschagin, Methoden der hydrochem. Analyse in der limnolog. Praxis, Arch. Hydrobiologie 23, 167 [1931].
 A. v. Wrangell, Colorimetrische Methode zur schnellen Bestimmung von Phosphorsäure in sehr verdünnter Lösung, Landwirtsch. Jb. 68, 669 [1927]. [A. 53.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Deutsche Keramische Gesellschaft E. V.**

19. Hauptversammlung in München,
 23.—26. September 1938.

Vorsitzender: Direktor H. Willach, Krauschwitz.

Die diesjährige Hauptversammlung der D. K. G. fand während der vom Verein „Keramische Woche“ in der Zeit vom 15.—28. September in München veranstalteten Keramikmaschinen- und Ofenbau-Ausstellung statt. Entsprechend der hierdurch noch erhöhten Bedeutung der Tagung wies diese die große Zahl von rund 600 Teilnehmern auf, unter ihnen Angehörige zwölf ausländischer Staaten.

Prof. Dr. K. Endell, Berlin: „Über den Verschlackungsvorgang feuerfester Steine.“

Die Verschlackung der feuerfesten Steine, die ihre Haltbarkeit und damit die Wirtschaftlichkeit der in Frage kommenden Industrieverfahren bedingt, ist ein sehr verwickelter Vorgang. Bisher sind vielfach nur Teile vorgänge untersucht

worden, was leicht zu fehlerhaften Deutungen führt. Enge Zusammenarbeit von Steinhersteller und -verbraucher ist notwendig, ebenso Vertiefung der Kenntnis des Verschlackungsvorgangs, um größere Betriebsdauer des feuerfesten Mauerwerks zu gewährleisten und die Durchführung neuer technischer Verfahren, die heute noch an dem zu großen Verschleiß der Steine scheitern, zu ermöglichen. Größte Haltbarkeit wird nur erreicht bei Auswahl bestgeeigneter feuerfester Steine, zweckmäßiger Ofenkonstruktion und einer die Schlackeneigenschaften berücksichtigenden Betriebsweise. Von besonderer Bedeutung ist geringe Porosität der Steine in Verbindung mit großer Temperaturwechselbeständigkeit, während die chemische Zusammensetzung weniger wichtig ist. Bei günstiger Verdrehungsfestigkeit ist auch die Temperaturrempfindlichkeit der Steine gering und damit ihre Verschlackungsfestigkeit gut, weil dann in ihnen keine Risse entstehen. Bei gleichem Steinmaterial und gleicher Temperatur nimmt die Verschlackung feuerfester Steine mit dem Flüssigkeitsgrade der Schlacke zu. Das Verfahren von R. Fehling¹⁾

¹⁾ R. Fehling, Der Angriff von Kohlenschlacke auf feuerfeste Steine, Feuerungstechnik 26, Heft 2 und 3 [1938].