

OVER DE BEPALING VAN HET IJZERGEHALTE VAN
WATER VOOR HET ZUIVELBEDRIJF

DOOR

H. A. SIRKS

(Ingezonden: 24 Juli 1939)

Een der meest gebruikelijke methoden om kleine hoeveelheden ijzer in water te bepalen is de rhodaanmethode, zooals die door L. S. VAN DER VLUGT¹⁾ is beschreven. Deze methode biedt dan ook verschillende voordeelen, zooals de weinig gecompliceerde apparatuur en wijze van uitvoering, waarbij bovendien rekening is gehouden met het mogelijk voorkomen van organische stoffen en van zouten, zooals bijv. het geval is met nortonwater van meerdere Noord-Hollandsche zuivelfabrieken, en waarvan de storende invloed op de ijzerbepaling wordt tegengegaan door verhitting van het water met zwavelzuur en kaliumpersulfaat en door de toevoeging van veel rhodaankalium.

Een nadeel van deze methode is echter de geringe bestendigheid der met rhodaankalium optredende kleur, wat betreft de intensiteit en de tint daarvan, welke onder de gewone in het laboratorium heerschende omstandigheden reeds na enkele uren merkbaar blijken te zijn gewijzigd, wanneer zij met die van eenzelfde doch versche bereide oplossing worden vergeleken.

Ofschoon dit bezwaar niet van veel belang is, wanneer het gaat om eenige op zichzelf staande bepalingen in enkele watermonsters, wordt dit anders als het een uitgebreider onderzoek betreft van vele monsters, die op achtereenvolgende dagen in bewerking moeten worden genomen, daar dan telkens weer een nieuwe reeks standaardoplossingen, waarmee de monsters moeten worden vergeleken, moet worden bereid, tenzij men over een stabiele kleurenschaal ter vergelijking zou kunnen beschikken. In elk geval zou het een niet te versmaden voordeel zijn, wanneer een methode zou kunnen worden toegepast, waarbij de ook door sporen ijzer tot stand gekomen kleur dagen of zelfs weken lang volkomen bestendig is.

Verder is bij onderzoek gebleken, dat om uiterst geringe hoeveelheden ijzer, die bijvoorbeeld nog in ontijzerd nortonwater mogen voorkomen,

¹⁾ *Versl. Centr. Lab. v. Volksgezondheid* 1937, blz. 209.

Zie ook: P. A. MEERBURG en A. MASSINK, *Methodiek voor chem. en bact. drinkwateronderzoek* 1933, blz. 56.

453627

te kunnen bepalen, dus hoeveelheden in de buurt van 0,1 mg per l, de genoemde rhodaanmethode geen voldoende kleurintensiteit kan verschaffen, zelfs wanneer daarvoor de maximale hoeveelheid water, n.m. 77 cc in de gebruikelijke colorimetercylinders van 100 cc, of 38,5 cc in die van 50 cc aanwezig is. Dit bezwaar zou alleen kunnen worden ontgaan, door het water eerst sterk in te dampen, wat echter met het oog op een eenvoudige uitvoering der bepaling liever vermeden dient te worden.

Nu bestaat er een door MARRIOT en WOLF¹⁾ aanbevolen wijziging der rhodaanmethode, welke beoogt de kleurintensiteit belangrijk te versterken, hetgeen zij bereikten door toevoeging van een groot percentage aceton — tot 70 vol. % toe —, waardoor tevens de bestendigheid der kleur sterk zou worden verhoogd.

Bij de toepassing hiervan, zooveel mogelijk overigens werkende volgens de methode VAN DER VLUGT, dus met voorafgaande verhitting van het water met 10 cc zwavelzuur 1:5 en 3 cc verzadigde kaliumpersulfaat-oplossing en, na afkoeling, toevoeging van 10 cc 20 % rhodaankalium-oplossing en aanvulling tot 100 cc, bleek mij, dat bij toevoeging van 60 vol. % aceton de kleursterkte ongeveer verdubbeld was. Ook met 30 % aceton was de kleurversterking nog goed merkbaar. Dit voordeel wordt echter geheel of gedeeltelijk te niet gedaan door het feit, dat de maximale hoeveelheid water, welke in onderzoek kan worden genomen, door de toevoegen aceton sterk wordt beperkt, zoodat ook hiermee een voor nauwkeurige bepaling van sporen ijzer voldoende kleursterkte niet kan worden bereikt. Bovendien bleek, dat ook in de gevallen waarbij het ijzergehalte niet zoo laag was, zoodat een kleur van voldoende intensiteit optrad, de methode, aldus uitgevoerd, geen voldoende verbetering gaf wat de kleurbestendigheid betref, al was deze ook iets grooter dan zonder aceton. Dat bij de proeven, door MARRIOT en WOLF uitgevoerd, de kleursterkte in 3 dagen niet veranderde, staat misschien in verband met het feit, dat deze oplossing slechts zeer weinig zuur bevatte, terwijl bij de methode VAN DER VLUGT (met aceton-toevoeging) in vrij sterk zure oplossing werd gewerkt.

In elk geval is wel gebleken, dat de toevoeging van aceton voor het gestelde doel geen voordeel van beteekenis kon brengen, zoodat naar andere methoden werd omgezien, die zich door nog grootere intensiteit en stabiliteit van kleur zouden moeten onderscheiden.

Aan deze eischen scheen de enkele jaren geleden door SAYWELL

¹⁾ The determination of small quantities of Iron; *Journ. of biolog. Chem.* Vol. I 1905/06, pag. 451.

en CUNNINGHAM¹⁾ gepubliceerde „colorimetrische ortho-phenanthroline methode”, welke in de eerste plaats voor de bepaling van sporen ijzer in wijn en vruchtensappen werd toegepast, te zullen voldoen, wanneer het zou blijken, dat deze werkwijze, al of niet gewijzigd, ook voor water-onderzoek zou kunnen worden toegepast.

Het oorspronkelijke voorschrift komt op het volgende neer: in een reageerbuisje van ruim 10 cc inhoud (liefst van een verdeling in cc's voorzien), worden 2 of minder cc's van de te onderzoeken vloeistof afgemeten, zoo noodig met gedistilleerd water tot 2 cc aangevuld en dan met 1 cc geconcentreerd zwavelzuur en 1 cc overchlorzuur van 60 à 70 % gedurende eenigen tijd (maar in elk geval tot volkomen kleurloosheid is opgetreden) boven de vrije vlam op kookhitte gehouden. Vervolgens wordt 1 cc gedistilleerd water en 1 cc van een 10 % zoutzuurhydroxylamine-oplossing in water toegevoegd en korten tijd omgeschud om de ferri- tot ferroïonen te reduceeren, hetgeen voor de te vormen bruinrood-gekleurde verbinding met ortho-phenanthroline noodzakelijk is. Deze vorming wordt na toevoeging van 0,5 cc eener 1½-procentige alcoholische oplossing van genoemd reagens tot stand gebracht, nadat door mengen met enkele cc's sterke ammonia het aanwezige zuur zoo ver is geneutraliseerd, dat congo-papier met een druppel der oplossing een duidelijk rose kleur vertoont. Tenslotte wordt tot 10 cc aangevuld, gemengd en de kleurintensiteit vergeleken met een kleurenschaal, bestaande uit een reeks op dezelfde wijze bereide oplossingen, uitgaande van verschillende hoeveelheden van een standaard-ijzeroplossing van nauwkeurig bekend gehalte.

Bij toepassing van dit voorschrift op door aan ijzer gebonden organische stof geelbruin gekleurd nortonwater, bleek echter terstond, dat de genoemde werkwijze niet geheel ongewijzigd zou kunnen blijven en wel in tweeërlei opzicht. In de eerste plaats bleek de oxydatie der organische stof in het nortonwater niet vlot te verlopen, daar de gele tint moeilijk tot verdwijnen te brengen was. Dit bezwaar werd opgeheven door het overchlorzuur door 0,5 cc van een verzadigde kaliumpersulfaat-oplossing te vervangen; bij plaatsing van de buisjes met de te oxydeeren oplossingen in een beker-glaasje met kokend water gedurende 10 minuten bleek de oxydatie aldus steeds volledig te zijn.

Een tweede wijziging bleek noodig te zijn, daar er bij de bereiding der normaaloplossingen voor de kleurenschaal, toen na de reductie met zoutzuur-hydroxylamine, 0,5 cc o-phenanthroline-oplossing van 1½ % en ammonia werd toegevoegd, er een troebeling en vervolgens een neerslag ont-

1) Industr. and Engin. Chemistry, *Anal. Ed.*, Vol. 9, pag. 67.

stond, nog vóórdt het verlangde neutralisatiepunt was bereikt. Daar deze neerslag niet ontstond wanneer geen o-phenanthroline was toegevoegd, werd vermoed, dat de hoeveelheid van dit reagens, welke voor de binding der uiterst geringe hoeveelheden ijzer, die in de paar cc's te onderzoeken vloeistof voorkomen, wordt voorgeschreven, abusievelijk te hoog is opgegeven. Met 0,1 cc in plaats van 0,5 cc van het reagens werd reeds beter resultaat verkregen, ofschoon aanvankelijk nog een troebeling optrad bij de toevoeging van ammonia.

Toen echter de proeven met de gewijzigde oxydatiemethode met $K_2S_2O_8$ werden uitgevoerd en hoogstens 0,1 cc van een 1 % o-phenanthroline-oplossing werd toegevoegd, bleef de troebeling geheel uit. De juiste eindinstelling op de rose-roode tint van het congopapier werd, gemakkelijker dan met sterke ammonia, bereikt door druppelsgewijze toevoeging van een 4 × normale oplossing van natriumacetaat, waarbij de roode kleur der phenanthroline-ijzerverbinding snel tot stand kwam.

Hoewel op deze wijze de bepaling van het ijzergehalte een zeer goed verloop had, bleek de bestendigheid der standaardoplossingen, ofschoon reeds aanmerkelijk grooter dan bij de rhodaanmethode, nog niet zoo goed te zijn als volgens de mededeelingen der onderzoekers verwacht kon worden. Daar nu de kleurstabiliteit der buisjes met nortonwater, dat bij de oxydatie der organische stof verhit werd, veel grooter was dan die der standaardoplossingen, die bij mijn proeven niet waren verhit, wegens het niet voorkomen daarin van organische stof, werd onderzocht of de stabiliteit soms door verhitting zou worden verhoogd. Hierbij bleek, dat toen voortaan ook de voor de kleurenschaal bereide standaardoplossingen aan dezelfde verhitting onderworpen werden als de nortonwaters, de kleurbestendigheid dezer standaardoplossingen eveneens zeer groot was geworden, zoodat zij na dagen- en zelfs wekenlang staan in het laboratorium geen verschil vertoonden met versch bereide oplossingen met hetzelfde ijzergehalte.

Een kleine vereenvoudiging werd tenslotte nog aangebracht door de voorgeschreven hoeveelheid van 1 cc geconc. zwavelzuur door 1 cc 8 × norm. zwavelzuur te vervangen, wat nog ruimschoots voldoende bleek en waardoor het mogelijk was de latere ietwat onaangename toevoeging van sterke ammonia achterwege te laten en de noodige vermindering van den zuurheidsgraad te bewerken door een zóódanige hoeveelheid van een ± 4 × norm. natriumacetaatoplossing toe te laten vloeien, totdat een druppel der goed gemengde oplossing op blauw congopapier een rose vlek veroorzaakte. Het volledige gewijzigde voorschrift voor de ijzerbepaling luidt nu als volgt:

Van het te onderzoeken water wordt hoogstens $4\frac{1}{2}$ cc in een reageer-

buisje van ± 15 cc inhoud, liefst voorzien van een verdeeling in cc's voor de volumina van 5 tot 10 cc, afgemeten, 1 cc $8 \times N$ zwavelzuur en $\frac{1}{2}$ cc verzadigde (ongeveer $4\frac{1}{2}$ -percentige) kaliumpersulfaatoplossing toegevoegd, waarna het buisje ± 10 minuten in een bekersglasje met kokend water wordt geplaatst en na eenige afkoeling de inhoud met 1 cc zoutzuurhydroxylamine wordt gemengd. Na een paar minuten inwerking wordt $\pm 0,1$ cc eener 1 % alcoholische ortho-phenanthroline-oplossing toegevoegd en ten slotte uit een buret zóóveel (± 3 cc) van een $4 \times N$ natrium-acetaat-oplossing, dat een druppel van de (door omroeren met een glasstaafje of door heen en weer gieten met behulp van een ander buisje) goed gemengde buisinhoud op blauw congopapier juist een rose vlek doet ontstaan. Dan wordt met gedistilleerd water tot 10 cc aangevuld en gemengd.

De verkregen oplossing wordt bij vertikaal doorzicht tegen een helder witte ondergrond vergeleken met een kleurenstandaard, bereid door in een reeks van gelijksoortige buisjes als waarvan hiervóór sprake was en die allen liefst gelijke inwendige doorsnede moeten hebben, passende hoeveelheden van een standaard-ijzeroplossing van bekend gehalte af te meten, waarna deze buisjes geheel op dezelfde wijze, dus ook wat de verhitting betreft, als hiervóór beschreven worden behandeld.

Ter nadere oriëntering en om een indruk te geven van de gevoeligheid en de te bereiken nauwkeurigheid dezer methode mogen hier een paar voorbeelden volgen.

Een nortonwater, geel gekleurd door organische ijzerverbindingen, werd ter eerste oriëntering over het onbekende ijzergehalte met een kleurenstandaard, bereid door van een standaard-ijzeroplossing met 10 mg Fe per l achtereenvolgens 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 cc (waarin dus resp. 1, 2, 4, 6, 8 γ Fe aanwezig was), in 5 buisjes af te meten. Van het te onderzoeken water werd in 2 andere buisjes resp. 1 en 2 cc afgemeten, waarna ze allen volgens het gegeven voorschrift met de noodige reagentia werden behandeld.

Bij vergelijking bleek de kleursterkte van het buisje met 1 cc nortonwater gelegen te zijn tusschen die van de buisjes met 2 en 4 γ Fe, maar dichter bij 2 dan bij 4 γ , terwijl het buisje met 2 cc nortonwater iets sterker kleur vertoonde dan het buisje met 4 γ Fe. Het gehalte van het nortonwater moet dus tusschen 2 en 3 γ per cc of 2 en 3 mg per l gelegen zijn.

Om dit nauwkeuriger te kunnen bepalen, werd nu een tweede kleurenstandaard bereid door afmeting van 0,42, 0,44, 0,46 en 0,48 cc van de ijzeroplossing met 10 mg Fe per l; de 4 buisjes bevatten dus 4,2, 4,4, 4,6 en 4,8 γ Fe. Hiermee werd vergeleken een buisje met 2 cc van

het nortonwater, nadat alle 6 buisjes op de gewone wijze behandeld waren; de kleursterkte van het buisje met nortonwater bleek het best overeen te komen met die der standaardoplossing met $4,6 \gamma$ Fe, zoodat het ijzergehalte per cc nortonwater $2,3 \gamma$ bedroeg of per l $2,3$ mg.

Dit gehalte schijnt voor bedrijfswater in een zuivelfabriek rijkelijk hoog, maar toch leerde de ondervinding, dat het zonder schade voor boterwaschwasser te gebruiken is. Zooals later nog zal worden besproken, is het waarschijnlijk, dat bijna al het ijzer van dit door gewone aëratie niet te ontijzeren water aan humusachtige stoffen colleïdaal gebonden voorkomt, waardoor de chemische activiteit van het ijzer veel geringer is dan wanneer het in den vorm van oplosbare anorganische zouten aanwezig zou zijn.

Als tweede voorbeeld van een ijzerbepaling volgens de o-phenanthroline-methode volgt hier een geval, waarin het er om ging het effect van de ontijzering van een daarvoor vatbaar nortonwater te controleeren. In dergelijke gevallen is het noodzakelijk hoeveelheden van $0,05$ tot $0,1$ mg per l nog goed te kunnen aantoonen, wat zooals uit het volgende blijken zal, met deze methode inderdaad mogelijk was.

Het ontijzerde nortonwater bleek namelijk, wanneer 4 cc daarvan werden behandeld volgens het voorschrift, nog belangrijk minder sterk gekleurd te zijn dan de vloeistof in een buisje, waarin 1 cc van de bovengenoemde, doch eerst $10 \times$ verdunde standaardoplossing met 10 mg Fe per l, met o-phenanthroline was behandeld. Toen met deze verdunde standaardoplossing een kleurenschaal was bereid van 5 buisjes met resp. $0,1$ tot en met $0,5 \gamma$ Fe, bleek, dat 4 cc van het nortonwater met o-phenanthroline een kleurintensiteit gaf, gelegen tusschen $0,3$ en $0,4 \gamma$, zoodat het gehalte van het ontijzerde water nog slechts $0,075$ à $0,10$ mg per l bedroeg.

Tenslotte kan nog vermeld worden, dat een hoog gehalte aan chloriden, bijv. 6 gr. per l, in het met o-phenanthroline onderzochte water de intensiteit en de tint niet merkbaar beïnvloedt.

Als een tweede methode, geschikt voor de bepaling van zeer kleine hoeveelheden ijzer, ook in tegenwoordigheid van zouten, kan wegens de groote intensiteit en bestendigheid der daarmee verkregen verbinding, de „dipyridylmethode” genoemd worden, die reeds door R. HILL ¹⁾ in 1930 werd aanbevolen voor het onderzoek van biologisch materiaal en in 1933 door HANS MÜLLER ²⁾ bij de ijzerbepaling in oppervlaktewaters werd toe-

¹⁾ *Proc. Royal Soc. of London*, B. CVII, p. 205.

²⁾ „*Mikrochemie*”, Bd. XII, 1933, S. 307.

gepast. In 1935 heeft L. H. N. COOPER¹⁾ deze methode, eenigszins gewijzigd, gebruikt voor de bepaling van ijzer in zeewater, waarvoor een gehalte van 4—25 mg Fe per m³ werd gevonden. De methode is volgens hem zóó gevoelig, dat nog 0,002 mg per l water kan worden aangetoond, zonder dat het noodig is eerst tot indampen over te gaan. Daar de te vormen intensief roode kleurstof een ferro-verbinding is van $\alpha\alpha^1$ (2—2¹) — dipyridyl, moet hier ook weer, na de oxydatie van eventueel in het te onderzoeken water aanwezige organische stof, het ferriion in ferro worden overgevoerd. Voor de oxydatie der organische stof van 100 cc zeewater gebruikte COOPER 1 cc broomwater, waarmede het een half uur op een kokend waterbad werd verwarmd na toevoeging van 4 druppels 4 × normaal zoutzuur. Hierbij bleek echter, dat broom een merkbaar oploosend vermogen bezat ten opzichte van het in het glas aanwezige ijzer, zoodat speciale voorzorgsmaatregelen moesten worden genomen. Het reduceren tot ferro had daarna plaats door inwerking gedurende 20 minuten van 1 cc eener 10-procentige versch bereide oplossing van natriumsulfiet. Van het $\alpha\alpha^1$ -dipyridyl werd vervolgens 1 cc van een 1-procentige oplossing in 0,2 normaal zoutzuur toegevoegd, en tenslotte nog voor de vorming der gekleurde ferro-verbinding, die slechts in het pH-gebied 3,5—8,5 bestendig is, 4 druppels 4 × norm. ammoniacetaat oplossing. Na 24 uur werd de kleursterkte dan met die van een reeks standaardoplossingen vergeleken.

Bij het beproeven van deze methode voor de toepassing op nortonwaters, werd in de eerste plaats getracht met veel kleinere hoeveelheden te werken, bijv. 10 cc als eindvolume, daar het dipyridyl, evenals het geval is met ortho-phenanthroline, vrij kostbaar is en ook wegens de dan bestaande mogelijkheid met den comparator volgens HELLIGE te werken, wanneer de ijzerconcentratie daarvoor geschikt is. Verder werd in plaats van het broom, dat minder gewenschte eigenschappen vertoont, het bij de toepassing der o-phenanthroline-methode reeds met succes aangewende kaliumpersulfaat gebruikt in combinatie met 8 × normaal zwavelzuur, terwijl ook de reductie met natriumsulfiet werd vervangen door die met zoutzuur-hydroxylamine, dat veel sneller werkt. Wat betreft de voorbehandeling der monsters nortonwater en der oplossingen voor de kleurenstandaard, kan dus naar het voor de phenanthroline-methode gegeven voorschrift worden verwezen, wat geheel kan worden gevolgd. Nadat de reductie met hydroxylamine heeft plaats gehad, wordt hoogstens 0,1 cc (een druppel is reeds voldoende) van een 1 % oplossing van $\alpha\alpha^1$ -dipyridyl in 0,2 normaal zoutzuur en dan zóóveel van een 4 × normaal Na-acetaatoplossing toege-

¹⁾ *Proc. Royal Soc. of London*, Vol. CXVIII 1935, p. 419.

voegd, dat na mengen blauw congopapier er een paarse tussehtint door aanneemt, waarvoor $\pm 2,2$ cc voldoende is. De volledige ontwikkeling der kleurintensiteit bleek minder snel tot stand te komen dan bij de phenanthroline-methode; na 1 à 2 u. staan der oplossingen kon in den regel echter geen toename der intensiteit meer worden waargenomen. Het zekerst is echter de kleurbeoordeeling den volgenden dag nog eens te herhalen, wat veilig kan geschieden, daar de kleurstabiliteit bij de talrijke genomen proeven minstens zoo groot is gebleken te zijn als bij de proeven met phenanthroline. Ook hier kunnen de oplossingen van den kleurenstandaard zonder bezwaar een week en langer voor herhaald gebruik bewaard worden, zonder bijzondere voorzorgen, ofschoon direct zonlicht liever moet worden vermeden. Zeer geschikt voor deze en de hiervóór beschreven colorimetrische ijzerbepalingen zijn de door HANS MÜLLER ¹⁾ gebruikte buisjes met ingeslepen stop van kleurloos glas, die 1 cm inwendige diameter en een lengte van ± 14 cm hebben, met vlakken bodem. Zij zijn voorzien van een ringmerk voor 10 cc, tot welk merk men de in gewone reageerbuisjes voorbereide en daarna overgestorte gekleurde oplossingen aanvult. Voor het vergelijken bij verticaal doorzicht der verschillende buisjes moet men eerst zorgen, dat de vloeistofkolom in alle buisjes even hoog staat, waarvoor bij een stel van een groot aantal buisjes een tweede merk kan worden aangebracht, tot hetwelk de vloeistof van elke buis wordt afgegoten.

Onder toepassing van de beschreven methoden om kleine hoeveelheden ijzer te bepalen, werd getracht om bij benadering tot een bepaling te komen van het aan colloïdale humusstoffen gebonden ijzer, zooals dit in sommige bruingeel gekleurde nortonwaters voorkomt, die zich niet of slecht door aëreeren, dus door intensieve behandeling met lucht, laten ontijzeren.

Eerst werd onderzocht, hoeveel van het totaal in zulk nortonwater aanwezige ijzer zou worden gevonden, wanneer de oxydatie der organische stof door verhitting met zwavelzuur en kaliumpersulfaat werd achterwege gelaten en dus alleen zoutzuur-hydroxylamine en o-phenanthroline werd toegevoegd. Dat op deze wijze, althans in een gewone ijzerzoutoplossing, zonder organische stof, de ijzerbepaling wel uitvoerbaar is, bleek uit een bepaling in een standaardoplossing met 7 γ ijzer, waarin al het ijzer aldus werd teruggevonden. Alleen als het hydroxylamine en het kleurreagens zich indifferent gedragen tegenover de organische stof en het daaraan gebonden ijzer van het nortonwater, zou op deze wijze het niet gebonden ijzer kunnen worden bepaald, mits men bij de vergelijking met de

¹⁾ L. c.

standaardoplossingen rekening houdt met de eigen kleur van het colorimetrisch te onderzoeken water.

Om den invloed hiervan te compenseeren, werd in een HELLIGE-comparator, achter de op de gewone volledige wijze behandelde standaardvloeistof, een tweede buisje geplaatst met evenveel nortonwater als ook onderzocht zou worden in een derde buisje. Ter verdere compensatie werd achter het derde buisje (geplaatst naast de standaardoplossing) met het te onderzoeken nortonwater, waaraan dus alleen zoutzuur-hydroxylamine en o-phenanthroline werd toegevoegd, nog een vierde buisje gezet met evenveel zwavelzuur, kaliumpersulfaat en natriumacetaat als ook in het buisje met de standaardoplossing voorkwamen; natuurlijk werden tenslotte alle buisjes tot 10 cc aangevuld met gedistilleerd water.

Hierbij bleek, dat de kleur van het aldus onderzochte nortonwater, waarin een totaal ijzergehalte van 8 mg per l was gevonden, geleidelijk in sterkte toenam, zoodat aanvankelijk ± 2 mg, na 5 u. ± 6 mg en na 1 nacht $\pm 6\frac{1}{2}$ mg ijzer per l werd gevonden, zoodat een aantasting van de organische stof waarschijnlijk is.

Ook wanneer bovendien de toevoeging van zoutzuurhydroxylamine werd weggelaten en dus alleen op in het nortonwater mogelijk aanwezige ferro-ionen werd gereageerd, deed zich het verschijnsel van geleidelijke toename der kleursterkte voor. Op deze wijze bleek het dus niet mogelijk, om in zulk nortonwater het niet colloidaal gebonden ijzer, hetzij in ferrovorm of ferrivorm aanwezig, ook maar bij benadering te bepalen.

Vervolgens werd nagegaan of het mogelijk zou zijn, door middel van ultrafiltratie van het nortonwater door een collodiumfilter het aan organische stof gebonden ijzer van het eventueel in ionenvorm aanwezige ijzer te scheiden.

Het hiervoor gebezigde apparaat bestond hoofdzakelijk uit een geperforeerde porcelein buis, waar omheen een collodiumhuls werd gestulpt, welke bereid was door leeggieten van een met collodiumoplossing gevulde reageerbuis van passende grootte, eenigen tijd laten uitdruipen van de oplossing en verdampen van de aether en alcohol en daarna geheel vullen van de buis met water, waarna de collodiumhuls uit de reageerbuis kon worden verwijderd en om de porcelein buis worden aangebracht. Deze laatste buis werd dan gedompeld in de te filtreren vloeistof en bevestigd aan een evacueerbaar glazen apparaat met slijpstukken en een draaibare „spin” met ontvangkolfjes, waardoor het mogelijk was achtereenvolgens verschillende fracties, welke bij een vacuum van 10 à 20 mm door de porcelein buis met collodiumfilm werden gezogen, afzonderlijk op te vangen zonder het vacuum te verbreken.

In de eerste plaats werd hiermee nagegaan, of uit een gewone standaard-oplossing, met bijv. 10 mg ijzer per l, al het ijzer doorgelaten, of misschien gedeeltelijk door de collodiumfilm geadsorbeerd zou worden. Dit laatste bleek het geval te zijn; de eerste fractie van het filtraat bevatte slechts 5 γ per cc, de 2de en 3de echter 7 γ , de 4de fractie 7½ γ per cc. Een verzadiging van de collodiumfilm met geadsorbeerd ijzer was na filtreren van ruim 100 cc nog lang niet bereikt, zoodat nu geprobeerd werd, of met een veel sterkere ferri-ammoniumoplossing (met 1 g Fe per l) in korten tijd verzadiging zou zijn te bereiken. Nadat hiervan 120 cc door de film waren gegaan, bleek, dat in de volgende 30 cc filtraat al het oorspronkelijke ijzer nog aanwezig was, zoodat de collodiumhuls nu als verzadigd kon worden beschouwd. Alvorens nu hiermee de eigenlijke proefneming te beginnen met nortonwater, werd eerst nog onderzocht, of van het door de film geadsorbeerde ijzer niets zou worden afgestaan aan daar doorheen gefiltreerd water of aan oplossingen met zeer geringe hoeveelheden ijzerzout. Inderdaad bleek, dat aan gedistilleerd water weer een weinig ijzer werd afgestaan, doch de in het water opgenomen hoeveelheid was niet van beteekenis (minder dan 0,1 γ per cc). Ook werd nog onderzocht of een standaardoplossing met 10 mg Fe per l, welke vroeger aan een versehe ongebruikte collodiumhuls duidelijk ijzer afstond, nu onveranderd door de „verzadigde” huls zou gaan. Dit bleek bijna geheel het geval te zijn, er was nauwelijks eenig merkbaar verlies te constateeren.

Nadat dit alles was gebleken, kon de eigenlijke proef worden genomen, om na te gaan welk gedeelte van de totale hoeveelheid ijzer, in een niet aëreerbaar geel gekleurd nortonwater aanwezig, aan colloïdale organische stof gebonden voorkomt.

Van zulk een nortonwater met 6 γ totaal-ijzer per cc werd ruim 200 cc door de „verzadigde” collodiumhuls gefiltreerd. De eerste fractie van \pm 50 cc bleek iets meer dan 0,1 γ Fe per cc te bevatten, de 3 volgende fracties ongeveer 0,1 γ Fe per cc, dus slechts een zestigste deel van het oorspronkelijke gehalte aan totaal ijzer.

Een ander monster nortonwater, met 1,75 mg totaal ijzer per l, op dezelfde wijze behandeld, gaf een filtraat, dat 0,05 γ Fe per cc bevatte, of \pm 3 % van het oorspronkelijk aanwezige.

We kunnen dus wel aannemen, dat in de onderzochte nortonwaters bijna al het ijzer aan colloïdale organische stoffen gebonden voorkwam.

SAMENVATTING

Het was wenschelijk over een gevoelige colorimetrische methode te beschikken, om zeer kleine hoeveelheden ijzer te kunnen bepalen in norton-

water, zooals dat voor het zuivelbedrijf en speciaal voor de boterbereiding wordt verlangd. De bekende rhodaanmethode heeft, ook wanneer de werkwijze VAN DER VLUGT wordt gevolgd, het nadeel, dat de in de oplossingen tot stand gebrachte kleur spoedig in tint en intensiteit verandert, waardoor telkens met een versch bereide kleurenschaal moet worden gewerkt.

De door MARRIOT en WOLF aanbevolen wijziging der rhodaanmethode, waarmee door toevoeging van aceton behalve de intensiteit ook de bestendigheid der kleur zou worden verhoogd, bleek, wat dit laatste betreft, bij toepassing op nortonwater niet het gewenschte resultaat te geven.

Wel was dit het geval met de enkele jaren geleden door SAYWELL en CUNNINGHAM gepubliceerde methode met ortho-phenanthroline, uitgewerkt voor de bepaling van sporen ijzer in vruchtensappen. Ook bleek voor het beoogde doel geschikt de door R. HILL in 1930 voor het onderzoek van biologisch materiaal aanbevolen methode met $\alpha\alpha'$ dipyridyl, welke in 1933 door HANS MÜLLER voor oppervlaktewateronderzoek en in 1935, in eenigszins gewijzigden vorm, door COOPER voor ijzerbepaling in zeewater werd toegepast.

In beide methoden werden voor het nortonwateronderzoek enkele wijzigingen aangebracht; zoo werd bijv. de oxydatiemethode met overchloorzuur of met broomwater door de sneller werkende methode volgens VAN DER VLUGT met kaliumpersulfaat en zwavelzuur vervangen.

Teneinde met kleine hoeveelheden der twee genoemde kleurverwekkende reagentia, die vrij kostbaar zijn, te kunnen werken, werd met eindvolumina van 10 cc gewerkt; per bepaling is dan de toevoeging van \pm 1 mg reagens, 0,1 cc van een 1 % oplossing, ruimschoots voldoende.

De vergelijking der te bepalen kleurintensiteit met die van de kleurenschaal geschiedde of in cuvetten van den Hellige-comparator of, bij zeer laag ijzergehalte, in de door MÜLLER gebruikte, met een ingeslepen stop afsluitbare, buisjes met vlakken bodem en geringen diameter.

De kleurbestendigheid der oplossingen was bij de gevolgde werkwijze voor beide methoden zeer goed, zoodat eenzelfde reeks buisjes van de kleurenschaal weken lang kon worden gebruikt.

De eventueele aanwezigheid van veel natriumchloride in het nortonwater leverde voor de bepalingen geen bezwaar op.

Onder toepassing van de beschreven werkwijze voor de bepaling van kleine hoeveelheden ijzer, werd getracht om door middel van ultra-filtratie door een op bepaalde wijze voorbehandeld collodiumfilter het aan colloidaal opgeloste humusstoffen gebonden ijzer, zooals dat in sommige, niet door behandeling met lucht te ontijzeren, nortonwaters voorkomt, te bepalen. De op deze wijze onderzochte monsters van zulk water bevatten bijna al het ijzer in een aan organische stof gebonden vorm.

SUMMARY

With a view to the colorimetric determination of very small quantities of iron in wellwater („nortonwater'') of such a quality as is required for the use in the butterindustry, a convenient method was desired, producing a more stable colour than with the known methods with potassium thiocyanate.

The modification recommended by MARRIOT and WOLF, intending to raise the intensity as well as the stability of the colour, did not give the desired result, as far as the latter property is concerned.

On the contrary it appeared that the method with ortho-phenanthroline, elaborated some years ago by SAYWELL and CUNNINGHAM for the determination of small amounts of iron in fruit Juices, gave far more satisfaction.

This was also the case with the procedure with $\alpha\alpha^1$ dipyridyl, recommended in 1930 for the examination of biological material and applied in 1933 by H. MÜLLER and in 1935 by L. COOPER to the standardisation of iron, respectively in fresh surface water and in seawater.

In both methods some modifications were applied considering the purpose in question; for instance: the oxydation methods with perchloric acid or with bromine-water were substituted by the more intensive and convenient procedure with potassium persulfate and sulphuric acid used by VAN DER VLUGT. The neutralization of the sulphuric acid to the just point was performed with a strong solution of sodiumacetate.

The colour giving reagents being rather expensive, the determinations were made using an endvolume of 10 cc, so that adding 1 mg of the reagent was more than sufficient.

The colorimetric readings were performed in cuvettes of the Hellige comparator or in the narrow testtubes with plane bottoms and glass stoppers recommended by H. MÜLLER.

The colour stability of the solutions was very satisfactory for both methods, so that the same series of standard tubes could be used for weeks.

An eventually high content of sodiumchlorid in the examined well-water had no influence on the result.

With application of one of these procedures, an attempt was made to determine by ultrafiltration through an especially prepared collodiumfilter the iron bound to the colloidal organic matter, occurring in some „nortonwaters'', the iron of which is not liable to be separated by the known methods of aëration. It appeared very likely that almost all the iron of such waters occurred in a form bound to the organic substances present.