

densation der Lösungsmittels für die Fälle, welche mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nicht erklärt werden können, zu suchen ist.

Was gerade die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit, welche parallel mit der Vergrößerung des Lösungsdruckes geht, anbetrifft, so erscheint die als letzte Ursache angegebene Bildung von komplexen Ionen besonders einleuchtend, wenn man die oben erwähnten Versuche über den Wirkungsgrad positiver und negativer Katalysatoren im gelösten und festen Aggregatzustand in Betracht zieht. Denn es ist selbstverständlich, daß die Bildung komplexer Ionen in größerer Konzentration erst dann erfolgen kann, wenn sich eine größere Menge des positiven Katalysators aufgelöst hat; ist aber einmal komplexe Ionenbildung erfolgt, so muß zur Herstellung der chemischen Gleichgewichte von neuem der positive Katalysator in Lösung gehen.

Wird aber ein Katalysator gleich im gelösten Zustand angewendet, so kann die Bildung komplexer Ionen sogleich von statten gehen, daher stammt das schnelle Anwachsen des Betrages des Lösungsdruckes und die damit im Zusammenhang stehende Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit.

Aber auch für die Vermutung, daß die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit mit einer Kondensation des Lösungsmittels in Verbindung steht, kann durch obige Versuche gestützt werden; denn auch diese Kontraktion muß mit dem Anwachsen der Menge des negativen Katalysators in der Lösung zunehmen, es erfolgt das aber in viel schnellerem Maße bei Anwendung eines gelösten Katalysators als eines in festem Aggregatzustande.

Im allgemeinen können nicht alle Veränderungen der Löslichkeiten des sich hydratisierenden Stoffes, wie schon früher erwähnt, auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes, mit Hilfe der allgemeinen Löslichkeitsbeziehungen zwischen Elektrolyten⁶⁾, nach denen Stoffe, welche eines der Ionen des festen Stoffes aus der Lösung entfernen, die Löslichkeit erhöhen, während solche, welche ein Ion mit dem festen Stoffe gemeinsam haben, dieselbe erniedrigen, erklärt werden. In einem besonderen Falle, bei der Hydratation des Portlandzements, kann aber der Satz Anwendung finden⁷⁾, daß der Betrag des Lösungsdruckes eines Stoffes bei Gegenwart eines zweiten, mit einem gemeinschaftlichen Ion behafteten, sinkt. Da wohl alle Portlandzemente mit geringer Hydratationsgeschwindigkeit Calciumsulfat enthalten, so muß durch Zusatz eines anderen schwefelsauren Salzes, wie Kaliumsulfat oder Natriumsulfat, die Löslichkeit des Calciumsulfates verringert werden; demnach muß durch Zusatz von Kaliumsulfat oder Natriumsulfat die Hydratationsgeschwindigkeit verzögert werden, wie das auch der Versuch zeigt. Wenn hier wiederum Aluminiumsulfat, welches im Gegensatz zu diesen schwefelsauren Salzen die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigt, eine Ausnahme bildet, so könnte das auf die Gegenwart des Aluminiumions, dessen beschleunigender Einfluß den verzögernden des SO_4 -Ions überwiegt, zurückgeführt werden.

Dagegen üben die Sulfate des K, Na, Al usw. auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats, des Calciumsulfats (Stuckgips) und seiner anhydridischen Modifikation (Estrichgips) einen beschleunigenden Einfluß aus, hier läßt sich die Bildung eines komplexen Ions, eines Derivates einer Ditetrahydroxylschwefelsäure, als Ursache der Beschleunigung und Löslichkeitsvergrößerung vermuten.

Ohne Zweifel hängen nun auch die Wirkungen mehrerer Katalysatoren, mögen sie sich addieren oder sich über die Summierung hinaus verstärken oder sich gegenseitig abschwächen, mit den Änderungen der Löslichkeit des sich hydratisierenden Stoffes zusammen, wenn auch hier die Löslichkeitsbeziehungen sehr kompliziert und nicht in der Weise übersichtlich sind, wie bei der Anwendung eines positiven oder negativen Katalysators. Ganz besonders schwierig dürften sich aber diese Löslichkeitsverhältnisse bei dem Portlandzement gestalten, bei dem vermutlich auch noch Kieselsäure kolloidal abgespalten wird.

Obgleich die Hydratation des Portlandzementes zu den Fällen zu zählen ist, bei denen eine Reaktion nach tieferem Eindringen in ihren Verlauf aus der Reihe der unter dem Namen „Katalyse“ zusammengefaßten Vorgänge gestrichen werden kann⁸⁾, so gelingt doch einstweilen ihre Darstellung unter Berücksichtigung dieses Begriffes am besten.

Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. d. 15./1. 1906.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Lunge und Stierlin¹⁾ „Zur Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen“, wird die Frage aufgeworfen, ob in Anbetracht der vielen Fehler, welche die Methode, den Schwefel, namentlich in Kiesen, mittels der Chlorbaryumfällung zu bestimmen, mit sich bringt, nicht eine andere Bestimmungsmethode erwünscht sei, bei der „ein in der Rückstandsflüssigkeit völlig unlöslicher Niederschlag entsteht, der keinerlei Fremdkörper mit zu Boden reißt“. In diesem Zusammenhang wird der Ersatz durch die Chlorstrontiummethode verworfen; und weiter heißt es: „Von den Benzidin-Sulfatmethoden wird es von ihren eigenen Urhebern kaum behauptet werden können, daß sie genauer als die Baryumsulfatmethode seien.“

Als einer der Urheber der Benzidinmethode²⁾ muß ich hier Einspruch erheben; ich behaupte allerdings, daß gerade für den Fall der Schwefelbestimmung im Pyrit, diese Methode jede andere nicht nur an Einfachheit und Schnelligkeit, sondern auch an Genauigkeit übertrifft. Damit will ich nicht gesagt haben, daß die Baryummethode keine ge-

⁸⁾ Cf. W. Richards, Z. physik. Chem. **40**, 385 (1902).

¹⁾ Diese Z. **18**, 1921 (1905).

²⁾ Diese Z. **16**, 617 u. 818 (1903).

⁶⁾ W. Ostwald, Grundriß, 3. Aufl.

⁷⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie, 3. Aufl.

nauen Resultate gebe oder geben könne; ich stimme vielmehr Lunge und Stierlin bei, wenn sie ausführen, daß bei Befolgung der Vorschriften von H i n t z und W e b e r der Schwefelgehalt in der Regel richtig gefunden wird. Aber ich will betonen, daß diese Richtigkeit nur dem Umstand verdankt wird, daß zwei Fehler, deren Größe bis zu 0,5% ansteigen kann, sich in der Regel gerade kompensieren. V e r d ä c h t i g bleibt die Methode daher immer; denn je nach den Versuchsbedingungen könnte der eine Fehler hier und da kleiner ausfallen, wie der andere, wie es ja die Untersuchung des „Internationalen Pyritmusters“ auch bestätigt hat. Wenn nun auch nicht zu leugnen ist, daß j e d e Methode Fehler haben wird, und daß man, falls diese Fehler nach verschiedenen Richtungen laufen, nicht darüber hinweg kommt, daß sie einander teilweise oder ganz aufheben, so bleibt doch die Richtigkeit von L u n g e s Wort³⁾, das gerade in bezug auf die verliegende Frage niedergeschrieben wurde, bestehen: „Ganz selbstverständlich dürfen derartige Fehler, wie sie bei allen analytischen Operationen unvermeidlich auftreten, auch wenn sie einander kompensieren, nur sehr kleine Beträge aufweisen, und prinzipiell wird eine Methode, bei der die sich kompensierenden Fehler absolut geringer, als bei einer anderen sind, besser als diese sein“.

In diesem Sinne muß ich die Benzidinmethode als besser und genauer wie die Baryummethode ansprechen; denn einander aufhebende Fehler von 0,5% gibt es bei ihr nicht. Gerade für das „Internationale Pyritmuster“ hat ja v. K n o r r e⁴⁾ nachgewiesen, daß man mit ihrer Hilfe diejenigen richtigen Werte erhält, welche die meisten anderen Untersucher mittels der Chlorbaryummethode nicht bekommen haben. Wenn trotzdem so ab sprechende Urteile, wie das von Lunge und Stierlin, gefällt werden können, so kann ich die Erklärung dafür nur darin finden, daß die Benzidinmethode immer noch nicht so deutlich beschrieben ist, daß der Nachprüfende sie sogleich beherrscht. Ich will daher an Hand der Erfahrung v. K n o r r e s, daß man den Schaden, welchen Eisenoxysalze bei der Benzidinfallung stiften, durch Zusatz einer kleinen Menge von Hydroxylaminchlorhydrat hintanhalten kann, in folgendem eine ausführliche Vorschrift geben, welche erlaubt, den Schwefelgehalt im Pyrit binnen 1½ Stunden sicher zu bestimmen:

Man wägt genau 0,8 g des fein gepulverten Kiesel ab, bringt sie in einen trockenen Erlensmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt, fügt 5 ccm rauchende Salpetersäure zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Zum Auffangen von Spritzern hängt man einen kleinen Trichter in die Mündung. Ich ziehe diese konz. Salpetersäure dem sonst empfohlenen Salpetersalzsäuregemisch vor, einmal um kein Eisen c h l o r i d in die Lösung zu bekommen, welches bei der Benzidinfallung in noch höheren Maß stört, als das Eisenoxyd n i t r a t, dann aber auch, weil man hier direkt auf 100° erhitzen kann, ohne befürchten zu müssen, daß sich freier Schwefel abscheidet und zu schwer angreifbaren Kugeln zusammen ballt. In einer halben Stunde ist die Lö-

sung vollendet; man fügt etwa 30 ccm Wasser hinzu, erwärmt noch kurze Zeit, um abgeschiedenes Eisensalz aufzulösen und bringt das Ganze, mit oder ohne Gangart, die man vollkommen vernachlässigen kann, in einen 100 ccm Kolben, den man bis zur Marke auffüllt. Nach gehörigem Umschütteln werden 20 ccm in ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt pipettiert, etwa 10 ccm einer 1%igen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zugefügt (v. K n o r r e nimmt die fünffache Menge, doch ist so viel nicht nötig, hat sogar leicht ein kleines Manko im Gefolge) und nun 500 ccm Benzidinlösung. Man rührt mit einem Glasstab um und läßt 15 Minuten stehen.

Inzwischen bereitet man das Filter vor, indem man in eine recht standfähige Saugflasche von etwa ¾ Liter Inhalt einen Gummistopfen nebst Trichter von ungefähr 200 ccm Fassungsvermögen einsetzt. In den Trichter bringt man eine W i t t s c h e Porzellan-Filterplatte von unten 35, oben 40 mm Durchmesser, die sich der Trichterwand gut anschmiegen soll, legt darauf zwei angefeuchtete Papierfilter von 46 mm Durchmesser; und während man sich das Papier mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe glatt ansaugen läßt, drückt man rings herum den vorstehenden Rand von 3 mm Breite mittels eines dicken scharfkantigen Glasstabes zu einem Wulst zusammen. Diese Vorbereitung, von welcher das Gelingen der nachfolgenden Filtration abhängt, muß sorgfältig sein, damit der Papierwulst die Fuge zwischen Trichterwand und Porzellanplatte rings herum gut abdichtet.

In der Regel kann man Benzidinniederschläge schon 5 Minuten nach Fällung auf das Filter bringen; bei den Schwefelbestimmungen im Pyrit hat sich jedoch gezeigt, daß der Eisengehalt der Lösung ein wenig verzögernd wirkt, und daß man mit Sicherheit eine vollständige Ausfällung der Schwefelsäure erst annehmen kann, wenn der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, was etwa 15 Minuten erfordert. Man hat dafür auch den Vorteil, daß die Filtration ganz ungewöhnlich schnell verläuft; denn man bringt nach Ablauf dieser Zeit natürlich zunächst die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit auf das Filter und den Niederschlag selbst erst etwa mit dem letzten Fünftel des Gesamtvolumens. Wenn man dieses Fünftel kurz vor dem Ausgießen gehörig umschwenkt, kann man erreichen, daß so gut wie nichts von dem Benzidinsulfat im Glase bleibt. Um die geringen Mengen, welche an den Gefäßwandungen haften, auf den Trichter zu bringen, ohne Verluste durch die Löslichkeit des Benzidinsulfats in Wasser befürchten zu müssen, habe ich früher empfohlen, die Filtration in diesem Stadium zu unterbrechen, einen Teil des klaren Filtrates der Saugflasche zu entnehmen und damit diese Reste aus dem Fällungsgefäß zu spülen. Wem solche immerhin lästige Unterbrechung zu viel Umstände macht, der möge sich eine besondere Spritzflasche mit Benzidinlösung für diese Zwecke halten. Ich spritze sogar stets mit reinem Wasser aus, Sorge aber dafür, daß nie mehr als 10–20 ccm davon gebraucht werden, und daß sie in den Trichter kommen, solange dieser noch nahezu bis zum Rand gefüllt ist; dann mischt sich diese geringe Wassermenge mit genügend Mutterlauge und büßt damit ihr Lösungsvermögen für Benzidinsulfat ein.

³⁾ Diese Z. 17, 914 (1904).

⁴⁾ Chem. Industr. 28, 2 (1905).

Nach 1—2 Minuten ist fast alle Lauge durch das Filter gesogen, und man muß nun dafür sorgen, daß der Niederschlag keine Risse bekommt. Daher benetzt man in dem Augenblick, wo der letzte Flüssigkeitstropfen in ihn verschwindet, die Trichterwandungen aus der Spritzflasche mit 5—10 ccm Wasser, womit auch alles Sulfat heruntergespült wird, das etwa oben haften geblieben ist. Ist auch dieses Waschwasser im Niederschlag verschwunden, wozu nur wenige Sekunden nötig sind, so gibt man erneut 5—10 ccm Wasser dazu. Sind auch diese abgesogen, so entfernt man sofort den Vakuumschlauch von der Saugflasche und dulde ja nicht, daß sich der Niederschlag zu einer halbtrockenen silberglänzenden Haut zusammenzieht, die sich später, beim Titrieren, nur langsam mit der Natronlauge auflösen würde. Man lasse ihn vielmehr so feucht, wie nur möglich, indem man im richtigen Augenblick, den die Übung bald lehrt, das Saugen unterbricht. Alsdann hebt man den Trichter heraus, hält ihn unter etwa 45° geneigt, fährt von unten mit einem Glasstab in den Hals und stößt auf die Porzellanplatte, bis sie nebst Niederschlag und Filter umfällt, und das Ganze sich auf die Trichterwandung legt. Zu oberst liegt die Porzellanplatte; man nimmt sie vorsichtig fort; dann kommt das Filter; man packt es mit zwei Fingern an seiner oberen, niederschlagfreien Fläche, knickt es zwischen den Fingern zusammen und wirft es in einen Erlenmeyerkolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 30 mm weiter Mündung. In diese Mündung setzt man dann den Trichterhals und spült, was noch von Benzidinsulfat am Trichter haftet, mit kräftigem Wasserstrahl hinab. Dabei sorgt man aber doch, daß nicht mehr als etwa 25 ccm Wasser in den Kolben gelangen; geringe Niederschlagsreste, die damit nicht abschwimmen wollen, wischt man besser mit kleinen Filtrierpapierfetzen fort.

Jetzt befindet sich alles Benzidinsulfat im Kolben und es handelt sich nun darum, ihm eine derart feine Verteilung zu geben, daß ein flotter Verlauf der Titration gesichert ist. Zu diesem Behuf setzt man einen Gummistopfen auf und schüttelt eine halbe Minute lang kräftig um. Dabei löst sich das Filter in seine Fasern auf, und diese zerreißen wiederum die Niederschlagsbrocken so vollständig, daß zum Schluß ein gleichmäßiger Brei vorliegt. Nur wenn man den Niederschlag hat zu trocken werden lassen, findet man in diesem Brei silberglänzende Flitter davon, die erst durch länger dauerndes Schütteln zergehen. Man nimmt nun den Stopfen ab, spült, was an ihm haftet, mit wenigen Tropfen Wasser herunter, und fügt annähernd die Menge $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge hinzu, welche erforderlich sein wird, um alle Schwefelsäure abzusättigen; bei Pyrit, dessen Schwefelgehalt in der Regel zwischen 40 und 50% liegen wird, also 40 ccm. Darauf gibt man Phenolphthalein hinein und zwar eine ziemlich große Menge, weil sehr viel von den Papierfasern absorbiert wird und sich damit der Wirkung als Indikator entzieht; man kann also ruhig 2 ccm der üblichen alkoholischen Lösung nehmen. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rot; man erhitzt sie jetzt über der Flamme, bis die Färbung verschwunden ist, setzt tropfenweise weiter Natronlauge zu, bis wieder schwache Rotfärbung

eintritt, erhitzt erneut, schließlich bis zum Sieden und nimmt zum Schluß die Rotfärbung durch 1 oder 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure wieder fort. Sie darf dann nach 2 Minuten langem Kochen nicht wieder erscheinen.

Als Endreaktion nimmt man eine hellrote Färbung der Flüssigkeit, welche man auch ohne große Übung durch die Papierfasern hindurch wahrnimmt, an; sehr deutlich ist sie erkennbar, wenn man sich die Fasern zu Boden setzen läßt. Starke Rotfärbung ist nur durch ziemlich kräftigen Natronüberschuß zu erzielen, zeitigt also zu hohe Resultate. Wer die Titration öfter ausgeführt hat, wird auch bei Anwendung einer so schwachen Titrierflüssigkeit, wie $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, niemals auch nur um einen Tropfen = 0,05 ccm über das Ende im Unklaren sein. Natürlich stünde nichts im Wege, die Lösung der abgewogenen 0,8 g Pyrit nicht in fünf Teile zu teilen, sondern ungeteilt mit $2\frac{1}{2}$ Litern Benzidinlösung zu fällen, um den Niederschlag sodann mit der vielen Chemikern geläufigeren $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge zu titrieren. Indes glaube ich nicht, daß die Genauigkeit auf diese Weise erheblich steigt; sicher aber ist, daß man zum Filtrieren dieser großen Flüssigkeitsmengen viel mehr Zeit gebrauchen würde. Beschränken etwa durch Anwendung stärkerer Benzidinlösungen kann man diese Flüssigkeitsmengen aber nicht, weil in solchem Fall das Benzidinsulfat — ganz ähnlich dem Baryumsulfat — etwas Benzidinchlorhydrat mit niederreißen würde. Mit stärkeren Benzidinlösungen findet man also zu hohe Zahlen.

Ich halte es vielmehr für einen Vorteil, daß man von der in Lösung gebrachten Substanzmenge nur den fünften Teil verbraucht, also ohne wesentlichen Zeitverlust einige Kontrollbestimmungen vornehmen kann. Wägefehler können nämlich, da ein für allemal stets 0,8 g Pyrit abgewogen werden, nicht vorkommen, denn das, was man Wägefehler nennt, ist ja in Wirklichkeit stets ein Irrtum im Ablesen des Gewichtes; und der ist bei gerade 0,8 g ziemlich ausgeschlossen. Es ist daher unnötig, behufs einer Kontrollanalyse erneut Substanz abzuwägen; es reicht vielmehr hin, wenn man ein zweites Fünftel erneut titriert. Ausrechnungsfehler fallen ebenfalls fort; denn die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gibt gerade den Schwefelgehalt des Pyrites an.

Die einzige Schwierigkeit, die dem Anfänger bei der Ausübung der Benzidinmethode begegnen kann, besteht darin, daß er, wenn er den Niederschlag zu trocken werden läßt, ihn durch Schütteln in Wasser nicht ganz verteilen und dann bei der Titration nicht vollkommen lösen kann. Er findet dann zu niedrige Zahlen. In diesem Fall sieht man aber zu Ende der Titration die Flitter von unzersetztem Benzidinsulfat in der Flüssigkeit herumschwimmen; man gewöhne sich also daran, nach solchen Resten zu suchen; findet man sie, so ist es immer noch möglich, sie durch Kochen mit kleinen Überschüssen von Natronlauge in Lösung zu bringen. Und der einzige Fehler, den man bei der Methode machen kann, besteht darin, daß, etwa durch Anwendung von zu schwacher Benzidinlösung, nicht alle Schwefelsäure gefällt wird. Daher versäume man nie, zum Filtrat Chlorbaryumlösung zu setzen, welche darin keinen Niederschlag hervor-

rufen darf. Erst nach etwa einer Viertelstunde zeigt sich in der Regel eine ganz geringe Trübung, ein Zeichen, daß schwefelsaures Benzidin doch an Schwerlöslichkeit vom Baryumsulfat noch übertroffen wird. Aber die Mengen, welche sich auf diese Weise der Bestimmung entziehen, sind ganz außerordentlich klein; sie belaufen sich meiner Schätzung nach auf 0,2% des Schwefelgehaltes und liegen damit weit innerhalb der Fehlergrenzen, welche für die Baryumfällung festgestellt sind. Einigermaßen kompensiert wird dieser Verlust dadurch, daß zur Rötung eines Breies von Filterfasern und Wasser mit Phenolphthalein, wie er hier vorliegt, 2—3 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, wieder entsprechend 0,12 bis 0,2% Schwefel erforderlich sind. Um so viel ist man also geneigt, den Schwefelgehalt zu hoch zu finden.

In der Tat ergab die Untersuchung eines Pyritmusters, welches ich dem Verein Chemischer Fabriken in Mannheim verdanke, und das nach Angabe des Herrn Direktor Lütj einen Schwefelgehalt von 49,3% besaß, stets 49,2—49,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Die Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin gelingt nicht jedermann gleich das erste Mal; sie verlangt, daß man sich liebevoll mit ihr beschäftigt, und daß man sich der Eigenschaften des Benzidinsulfats, wie ich sie im vorstehenden gesucht habe auseinander zu setzen, der Löslichkeit in reinem Wasser, der Neigung zum Zusammenballen, stets bewußt bleibt. Wer aber einmal gelernt hat, die Methode zu beherrschen, der macht, außer in Fällen, wo das Benzidinverfahren sich verbietet, nie mehr eine Chlorbaryumfällung.

Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser.

Von Dr. F. RASCHIG-Ludwigshafen a. Rh.
(Eingeg. d. 27./I. 1906.)

Als zur Ausführung der vorstehenden Untersuchungen eine gewisse Menge verdünnter Benzidinlösung hergestellt werden sollte durch Verdünnen der starken Urlösung (40 g Benzidin im Liter) auf das Zwanzigfache, wollte es der Zufall, daß an Stelle von destilliertem Wasser zum Wasser der hiesigen Wasserleitung gegriffen wurde. Mein Erstaunen war nicht gering, als ich sah, daß die hergestellte schwache Benzidinlösung sich nach wenigen Augenblicken trübte und eine recht erhebliche Menge von Benzidinsulfat abschied; denn das hiesige Wasser gibt, uneingedampft, mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit eine Trübung und gehört daher keineswegs zu den schwefelsäurereichen Wässern. Und wenn ich auch von den vielen Schwefelsäurebestimmungen her, die ich schon mittels Benzidin gemacht habe, mit der großen Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfats gerade in Benzidinlösungen vertraut war, so hätte ich doch nie geglaubt, dieselbe würde so weit gehen, daß schon in gewöhnlichem Trinkwasser Abscheidungen stattfänden.

Der aus 2 Litern Leitungswasser auf Zugabe von 100 ccm konz. Benzidinlösung entstehende Niederschlag wurde 15 Minuten nach Fällung abgesogen, in der üblichen Weise ausgewaschen und titriert. Er verbrauchte 10,4 ccm, in einem zweiten Fall 10,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, was einem Gehalt von 20,8 mg SO_3 im Liter Wasser entsprechen würde. Das Filtrat zeigte auf Chlorbaryumzusatz nach längerer Zeit eine sehr geringe Trübung; ein Teil der Schwefelsäure hatte sich also der Benzidinbestimmung entzogen. Um ein Urteil darüber zu erhalten, wie groß dieser Teil sei, wurde aus 2 Litern destilliertem Wasser und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure eine dem untersuchten Leitungswasser ähnliche Flüssigkeit hergestellt und in ihr durch 100 ccm konz. Benzidinlösung der Niederschlag hervorgerufen. Seine Titration ergab 9,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge entsprechend 37 mg SO_3 an Stelle von 10 ccm entsprechend 40 mg SO_3 , welche hinein gegeben waren. 1,5 mg SO_3 im Liter Wasser entziehen sich also der Bestimmung durch Benzidin; das untersuchte Ludwigshafener Leitungswasser enthält demnach $20,8 + 1,5 = 22,3$ mg SO_3 im Liter.

Damit ist eine einfache und schnell ausführbare Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser gegeben.

Man fügt zu der Wassermenge, die man in Untersuchung nehmen will, und die man, je nach dem Schwefelsäuregehalt, von 5 Litern bis auf $\frac{1}{2}$ Liter abstufen wird, den zwanzigsten Teil ihres Volumens an konz. Benzidinlösung, rührt um und läßt 15 Minuten stehen. Entsteht kein Niederschlag, so hat das Wasser im Liter 1,5 mg SO_3 oder weniger. Entsteht ein Niederschlag, so saugt man ihn ab, wäscht mit sehr wenig Wasser nach und titriert ihn mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Das Ergebnis rechnet man in mg SO_3 per Liter Wasser um — 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht 4 mg SO_3 — und fügt für den Benzidinverlust 1,5 mg hinzu.

Sparsame Leute werden sich die klaren Filtrate, welche ja die verdünnte, sonst für Schwefelsäurebestimmungen, etwa im Pyrit, dienende Benzidinlösung vorstellen, aufheben.

Wie bei allen Benzidinfällungen stört auch hier ein im Wasser etwa vorhandener Eisengehalt. Aber auch hier kann man ihn unschädlich machen, indem man dem Wasser vor der Benzidinfällung 1—2 ccm einer 1%igen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zufügt.

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik
Ludwigshafen a. Rh.

Zu dem Aufsatz des Herrn Dr. Winteler in dieser Z. 19, 237 (1906) erhalten wir von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik folgende Erklärung:

Da Herr Winteler sich offenbar das Ziel gesetzt hat, die meisten Errungenschaften der letzten Jahrzehnte auf dem Schwefelsäuregebiet überhaupt als längst bekannt hinzustellen, und auch