

**Emulsionen.** Einem Patent von E. de M u y s e r<sup>326)</sup> zufolge erhält man emulsoide, ätherische Öle enthaltende, medikamentöse Flüssigkeiten, wenn man die ätherischen Öle mit so geringen Mengen saurer Kaliseife mischt, daß sie in Wasser eine Emulsion bilden. — Nach Ch. H. L a w a l l<sup>327)</sup> wirkt eine Mischung von 20 % gepulvertem Eiweiß und 80 % Kaliumbitartrat schon in kleinen Mengen auf ätherische Öle emulgierend. Mit Hilfe dieser Mischung lassen sich unter bestimmten Bedingungen haltbare Emulsionen von ätherischen Ölen mit Wasser herstellen.

**Fixiermittel.** Ein neues Fixierungsmittel für die Seifen- und Parfümeriefabrikation „F i x o r e s i n S c h i m m e l & Co.“ stellt die genannte Firma<sup>328)</sup> in den verschiedensten Gerüchen, wie Bittermandel, Flieder, Lavendel, Rose, Veilchen, Ylang-Ylang usw., her. Die Verwendung des ziemlich dickflüssigen Präparates ist so

<sup>326)</sup> D. R. P. 398 118 vom 11. 1. 1923.

<sup>327)</sup> Journ. Amer. pharmac. Assoc. 14, 703 [1925].

<sup>328)</sup> Ber. Schimmel 1926, 151.

gedacht, daß der 4. bis 6. Teil des bisher verwendeten Parfüms durch ein Fixoresin gleicher oder verwandter Geruchsart ersetzt wird. — Ein nach Ambra riechender Stoff, der als Fixiermittel bei der Herstellung synthetischer Duftstoffe verwendet werden soll, besteht nach der Chemischen Fabrik Flora<sup>329)</sup> hauptsächlich aus Mononitrodibrombutyl-m-kresolmethyläther.

**Sulfit- und Sulfatterpentinöl.** Das bei der Gewinnung von Sulfitecellulose abfallende Sulfitterpentinöl wird nach B. R. A r m o u r<sup>330)</sup> gereinigt, indem man die zwischen 154 und 200° übergehenden Anteile mit Luft und Calciumchloridlösung kräftig schüttelt und das Gemisch noch mit Walkererde, Kieselgallerte oder Kohle behandelt. — Einem Patent der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorin. E. S c h e r i n g<sup>331)</sup>) zufolge reinigt man Sulfatterpentinöl durch Behandlung mit Calciumhypochlorit. [A. 346]

<sup>329)</sup> Schweiz. Pat. 101 398 vom 29. 10. 1921.

<sup>330)</sup> Engl. Pat. 562 973 vom 28. 2. 1923.

<sup>331)</sup> Schwed. Pat. 56 056 vom 28. 10. 1925; vgl. auch A r m o u r, L a r r a b e c u. W i t z e l. Can. Pat. 244 267 vom 31. 8. 1923.

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Untersuchungen über die Methode der Schwefelsäurebestimmung mit Hilfe von Benzidin.

Von L. W. HAASE,

wissenschaftlichem Mitarbeiter an der Preußischen Landesanstalt für Wasser, Boden und Lufthygiene zu Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 31. Oktober 1926.)

Obwohl bereits vor einer langen Spanne von Jahren die Bestimmung der Schwefelsäure mit Benzidin empfohlen wurde, so hat sich diese Methode doch nicht eingebürgert, speziell auf dem Gebiete der Wasserhygiene. In dem großen Literaturmaterial finden sich auch nur drei Forscher, die auf die Verwendung dieser Methode für die Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser hinweisen. Als erster ist hier R a s c h i g<sup>1)</sup> zu nennen, der im Anschluß an seine methodischen Arbeiten versucht hat, auch den geringen Schwefelsäuregehalt im Trinkwasser zu erfassen. Es handelte sich um die Untersuchung nur eines einzigen Wassers; nach dem Eindampfen wurde die Bestimmung vorgenommen, die gefundenen Unterschiede zwischen der gravimetrischen und der titrimetrischen Bestimmung war nur gering, d. h. für praktische Zwecke ausreichend genau. Erst 8 Jahre später machte G r ü n h u t<sup>2)</sup> in seinem Buche: „Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser“ erneut auf die Benzidinmethode aufmerksam. Eigene Versuche und Beleganalysen werden nicht mitgeteilt. Ein Jahr später macht B r u c k - m i l l e r<sup>3)</sup> den Versuch, die Methode in die Wasseranalyse einzuführen. Da ich in späterer Zeit keine Veröffentlichung über dieses Thema fand und auch die Methode an meiner Anstalt keinen Eingang gefunden hatte, so mußte ich annehmen, daß dem Verfahren Ungenauigkeiten anhängen, die seine Einführung verhindert haben. Der Zweck der nachstehenden Arbeit war es nun, nach solchen Fehlerquellen zu suchen.

Die letzte ausführliche Literaturzusammenstellung haben F r i e d h e i m und N y d e g g e r<sup>4)</sup> vor 19 Jahren gemacht, auf die ich hier nur hinweisen möchte. Nachzutragen ist hier nur die Arbeit von B i e h r i n g e r und B o r s u m<sup>5)</sup>. Die später erschienene Literatur über dieses Thema findet sich am Schluß der Arbeit zusammengestellt.

Bevor ich jedoch auf die Besprechung der einzelnen Versuchsergebnisse zu sprechen komme, will ich in aller Kürze mitteilen, in welcher Weise die Untersuchungen ausgeführt wurden. Es scheint gerade bei dieser Methode geboten, selbst Einzelheiten zu erwähnen, weil von diesen mitunter der ganze Erfolg des Verfahrens abhängt.

Die Fällung der Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin erfolgte in etwa 350 ccm fassenden Bechergläsern. Die Menge der Untersuchungslösung wurde stets so gewählt, daß sie, wenn nichts anderes angegeben ist, 200 ccm betrug; handelte es sich um die Bestimmung konzentrierterer Lösungen, so wurden diese auf das Volumen von 200 ccm aufgefüllt, bevor sie gefällt wurden. Als fällendes Agens dienten 100 ccm der verdünnten (1 : 20) Benzidinlösung, die ganz nach den Angaben von R a s c h i g aus den reinsten Materialien und nachherigem Filtern hergestellt wurde. Die Schwefelsäuremenge war stets so bemessen, daß das Fällungsmittel im Überschuß vorhanden war. Die Fällung selbst wurde in der Weise vorgenommen, daß die beschriebene Benzidinlösung unter ständigem Umrühren in gleichmäßigem Strahle zur Sulfatlösung zugesetzt wurde. Das Rühren war bis zum Auftreten der weißen Trübung fortzusetzen. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen, bei sehr geringen Mengen bis zu 3 Stunden, wurden die Niederschläge durch eine doppelte Lage S c h l e i c h e r - und S c h ü l l s c h e n Filtrierpapiers Nr. 589, Blauband, in der von R a s c h i g angegebenen Weise abgesaugt; es wurde hier darauf geachtet, daß der Niederschlag keineswegs zu fest angesaugt wurde. Die Niederschlagsmengen waren so klein, daß von einem Auswaschen abgesehen werden konnte, die noch im Becherglase haftenden Benzidinsulfatkristallchen konnten durch Nachspülen mit einem kleinen Teile des Filtrates völlig auf das Filter gebracht werden. Die beiden Filterscheiben (40 mm Durchmesser) wurden in einen sauberen Erlenmeyerkolben, sowie die Reste des an den Trichterwandungen haftenden Benzidinsulfats, die sich durch Abspülen mit der Spritzflasche, sonst mit Hilfe von etwas Filtrierpapier, in den Kolben bringen lassen, übergeführt. Nachdem man den Kolbeninhalt auf etwa 150 ccm mit Wasser verdünnte, wurde er mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die Bohrung

des Stopfens ragte ein zu einer kurzen Spitze ausgezogener Glasstab hinein, mit dessen Hilfe die Verteilung des Filterpapiers in der Flüssigkeit wesentlich leichter und schneller durch kurzes, kräftiges Schütteln erzielt werden konnte. Der Stopfen und die Kolbenwandungen wurden nun mit Wasser abgespült und der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt. Nach drei Minuten des Siedens konnte nach Zusatz von 6–8 Tropfen von 1% Phenolphthaleinlösung die Titration der abgespaltenen Säure mit n/20 Natronlauge vorgenommen werden. Die Natronlauge war aus reinster NaOH, aus Natrium hergestellt, unter Verwendung ausgekochten Wassers dargestellt worden. Der Titel dieser Lösung wurde nach Ablauf von je 4 Tagen nachgeprüft und mit sehr geringen, zu vernachlässigenden Abweichungen als konstant gefunden. Nach dem Auftreten einer beständigen Rotfärbung wurde der Kolben abermals zwei Minuten lang zum Sieden erhitzt. Trat keine Farbveränderung ein, so wurde die Titration als beendet angesehen. In den meisten Fällen genügte dieses Verfahren, nur in Gegenwart von einigen Stoffen, wie z. B. Eisensalzen und anderen, war ein längeres Kochen erforderlich, um den Endpunkt der Titration zu fixieren.

Es wurden auch einige Versuche mit einem weitporigen, und somit schneller filtrierenden Filter vorgenommen, und zwar mit dem Schleicher- und Schüllschen Filtrerpapier Nr. 589, Schwarzbond, das, wie sich aus den Untersuchungen ergab, zum Abfiltrieren schnell und gut sich absetzender Niederschläge recht geeignet schien, doch da häufig, besonders in Gegenwart von Kalksalzen, wesentlich feiner kristalline Niederschläge entstehen, die von dieser Filterart nicht quantitativ zurückgehalten werden, ist bei den verzeichneten Versuchen stets nur mit den Blaubandfiltern gearbeitet worden. Die Filtrationsdauer für 300 ccm betrug durchschnittlich  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Minute, also schnell genug, um Verzögerungen im Arbeitsgang zu vermeiden.

Von einigen Vorversuchen, die hier nicht mitgeteilt werden sollen, da sie nur zur Erlernung der Methodik des Verfahrens dienten, abgesehen, wurde als sulfathaltige Verbindung reine, verdünnte Schwefelsäure benutzt. Als Ausgangsmaterial hierfür diente konzentrierte Schwefelsäure, Merck pro analysi, welche absolut frei von Nitrat und Nitrit war, die durch geeignetes Verdünnen auf einen Gehalt von 774,7 mg SO<sub>3</sub>/l gebracht wurde. Von dieser Lösung wurden nunmehr, wenn nichts anderes mitgeteilt ist, stets 25 ccm, d. h. 19,37 mg SO<sub>3</sub> angewandt für jede Bestimmung, die, wie bereits früher erwähnt, auf 200 ccm verdünnt wurden, so daß eine SO<sub>3</sub>-Konzentration entstand, die 96,85 mg SO<sub>3</sub>/l entsprach.

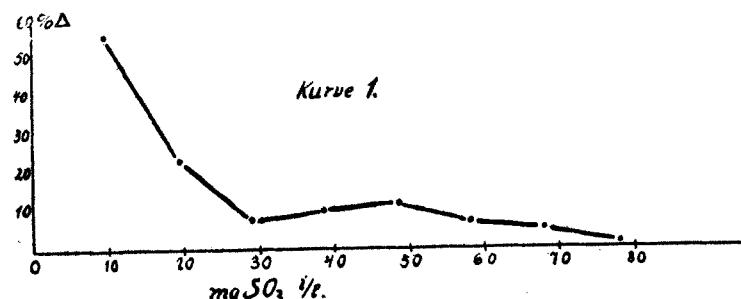
Die Ergebnisse der Versuche, die mit noch geringeren SO<sub>3</sub>-Konzentrationen angestellt worden waren, sind in Tabelle 1 und in Kurve 1 zusammengestellt. Zur Anstellung dieser Versuche diente eine Schwefelsäure von noch 10 fach geringerer Konzentration, also mit einem SO<sub>3</sub>-Gehalt von 77,47 mg SO<sub>3</sub>/l. Die Lösungen wurden nach der Fällung, um möglichste Vollständigkeit zu erzielen, nach dem Zusatz des Benzidins drei Stunden lang unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen.

Tabelle 1.

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>ccm | Wasser<br>ccm | SO <sub>3</sub> /l<br>berechnet<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>gefunden<br>mg | △<br>Proz. |
|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| 25                                    | 175           | 9,70                                  | 4,20                                 | — 56,7     |
| 50                                    | 150           | 19,40                                 | 14,80                                | — 23,7     |
| 75                                    | 125           | 29,10                                 | 26,85                                | — 7,74     |
| 100                                   | 100           | 38,75                                 | 34,80                                | — 10,2     |
| 125                                   | 75            | 48,45                                 | 42,55                                | — 12,2     |
| 150                                   | 50            | 58,15                                 | 53,75                                | — 7,06     |
| 175                                   | 25            | 67,85                                 | 64,55                                | — 5,07     |
| 200                                   | —             | 77,75                                 | 76,55                                | — 1,21     |
| 100                                   | —             | 77,75                                 | 79,60                                | + 2,71     |

Aus der Tabelle 1 und noch deutlicher aus der Kurve 1 ist zu ersehen, daß die Anwendung der Methode unterhalb einer SO<sub>3</sub>-Konzentration von 30 mg/l auf Schwierigkeiten in bezug auf die Genauigkeit stößt und

daher nicht sehr zu empfehlen ist, wenn man es nicht vorziehen sollte, durch Eindampfen der Lösung die Konzentration auf ein Maß zu erhöhen, das die quantitative Bestimmung gestattet; es fällt aber dann der große Vorteil, der in der Schnelligkeit der Methode liegt, fort. Betrachtet man den Verlauf der Kurve, so erkennt man,



dass die Löslichkeitsgrenze des Benzidinsulfats zwischen 6 und 10 mg liegen muß, was auch mit den Bestimmungen von R a s c h i g annähernd im Einklang steht.

Der Verlauf der soeben beschriebenen Versuche hat mich bestimmt, in der Folge eine SO<sub>3</sub>-Konzentration anzuwenden, die gerade an der Grenze der genauen quantitativen Bestimmbarkeit liegt, und die anderseits nicht allzu entfernt von den Konzentrationen ist, die in der Praxis der Wasseranalysen vorkommen. Eine Konzentration, die diesen beiden Punkten gerecht zu werden schien, war eine solche von 100 mg SO<sub>3</sub>/l.

Es schien mir einerseits weiter von Interesse zu sein, festzustellen, inwieweit sich der Einfluß zwei- und dreiwertiger Eisensalze bei so geringen Sulfatkonzentrationen bemerkbar macht und ferner, ob die bisher angegebenen Reduktionsmittel auch völlig ausreichen, um den Einfluß der genannten Stoffe zu beseitigen. Anderseits wollte ich durch systematische Untersuchungen feststellen, ob ein solcher Einfluß überhaupt besteht; die Wirkung der Eisensalze ist von einigen Forschern zwar nicht bestritten worden, doch ist ihre Schädlichkeit nur auf eine Verlangsamung der Hydrolyse des Benzidinsulfats zurückgeführt worden. Dem entgegen steht die Ansicht R a s c h i g s , der behauptet, daß in Gegenwart von Eisen sich komplexe Eisenbenzidinsulfate bilden, deren quantitative Zersetzung nicht mehr durch einfaches Kochen mit Wasser erfolgt.

Die benutzte Ferrosalzlösung, hergestellt aus reinstem M o h r s c h e n Salz, enthielt 1000 mg Fe/l, die Ferrisalzlösung war eine Lösung von reinstem Eisenchlorid und enthielt 953 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l. Die zur Reduktion benutzte Hydroxylaminchlorhydratlösung war 1% ig.

In den nachstehenden Tabellen 3, 4, 5 und den Kurven 2 und 3 sind die Ergebnisse dieser Versuche vereinigt.

Tabelle 2.

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>ccm | Wasser<br>ccm | Fe-Lsg.<br>ccm | Fe/l<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>berechnet<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>gefunden<br>mg | △<br>Proz. |
|---------------------------------------|---------------|----------------|------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| 25                                    | 174           | 1              | 5          | 109,85                                | 110,25                               | + 0,41     |
| 25                                    | 173           | 2              | 10         | 122,20                                | 116,55                               | — 4,61     |
| 25                                    | 171           | 4              | 20         | 152,90                                | 153,00                               | + 0,06     |

Tabelle 3 (ohne Reduktionsmittel).

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>ccm | Wasser<br>ccm | Fe-Lsg.<br>ccm | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>berechnet<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>gefunden<br>mg | △<br>Proz. |
|---------------------------------------|---------------|----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| 25                                    | 174           | 1              | 4,77                                 | 96,85                                 | 95,30                                | — 1,60     |
| 25                                    | 173           | 2              | 9,53                                 | 96,85                                 | 92,90                                | — 4,08     |
| 25                                    | 170           | 5              | 23,9                                 | 96,85                                 | 89,50                                | — 7,59     |
| 25                                    | 165           | 10             | 47,65                                | 96,85                                 | 85,50                                | — 11,70    |
| 25                                    | 155           | 20             | 95,30                                | 96,85                                 | 82,55                                | — 14,77    |
| 25                                    | 145           | 30             | 142,95                               | 96,85                                 | 78,40                                | — 18,02    |
| 25                                    | 125           | 50             | 238,25                               | 96,85                                 | 73,00                                | — 24,61    |

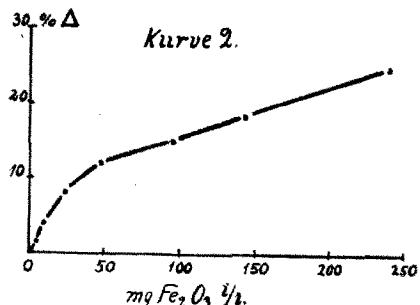
Tabelle 4 (mit Reduktionsmittel).

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>ccm | Wasser<br>ccm | Fe-Lsg.<br>ccm | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /l<br>mg | Red.-<br>Mittel-<br>zusatz<br>ccm | SO <sub>3</sub> /l<br>berechnet<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>gefunden<br>mg | △<br>Proz. |
|---------------------------------------|---------------|----------------|---|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| 25                                    | 174           | 1              | 4,77                                    | 5                                 | 96,85                                 | 95,80                                | - 1,60     |
| 25                                    | 173           | 2              | 9,53                                    | 10                                | 96,85                                 | 96,10                                | - 1,29     |
| 25                                    | 170           | 5              | 23,9                                    | 25                                | 96,85                                 | 95,90                                | - 0,98     |
| 25                                    | 165           | 10             | 47,65                                   | 50                                | 96,85                                 | 97,30                                | + 1,40     |
| 25                                    | 155           | 20             | 95,30                                   | 20                                | 96,85                                 | 94,00                                | - 3,46     |
| 25                                    | 145           | 30             | 142,95                                  | 20                                | 96,85                                 | 93,80                                | - 3,63     |
| 25                                    | 125           | 50             | 238,25                                  | 30                                | 96,85                                 | 92,00                                | - 5,57     |

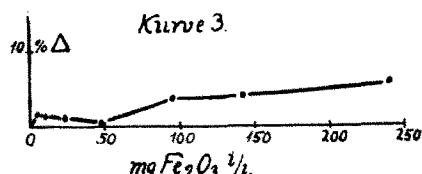
Tabelle 5.

| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>ccm | Wasser<br>ccm | MnCl <sub>2</sub><br>ccm | Mn/l<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>berechnet<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>gefunden<br>mg | △<br>Proz. |
|--|---------------|--------------------------|------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| 20   | 175           | 5                        | 5          | 103,45                                | 104,5                                | + 0,98     |
| 20   | 170           | 10                       | 10         | 103,45                                | 104,5                                | + 0,98     |
| 20   | 165           | 15                       | 15         | 103,45                                | 103,5                                | + 0,05     |
| 20   | 160           | 20                       | 20         | 103,45                                | 103,5                                | + 0,05     |

Wie aus den Kurven und den Tabellen zu ersehen ist, besteht eine Wirkung des zweiwertigen Eisens nicht, wohl aber eine solche des dreiwertigen Eisens. Der Einfluß des letzteren läßt sich durch noch so langes Kochen nicht beseitigen, desgleichen ist ein Zusatz des Reduktionsmittels in der Kälte ohne jeden Einfluß. Die durch das Ferriion entstehenden Fehler sind schon bei den geringsten Konzentrationen recht erheblich, wie aus dem anfänglich sehr steilen Verlauf der Kurve 2 zu er-



kennen ist. Die Anwendung eines Reduktionsmittels stellt eine sehr große Hilfe dar, vergleiche Kurve 3, ganz



den schädlichen Einfluß der Ferriionen zu beseitigen gelang mir nicht, besonders bei größeren Mengen. Diese geringe Abweichung oberhalb von 50 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l ist gewiß nicht auf das Konto des Eisens zu setzen, sondern vielmehr auf Rechnung des zugesetzten Hydroxylamin-chlorhydrats, wovon ein Zusatz von mehr als 25 ccm zu Fehlern Anlaß gibt, wie bereits von Raschig berichtet wurde.

Im Anschluß an diese Versuche mit Eisen ist es wohl angebracht, die Ergebnisse der Untersuchungen, die mit Mangan, einem häufigen Begleiter des Eisens im Trink- und Brauchwasser, angestellt wurden, mitzu-teilen.

Tabelle 6.

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>ccm | Wasser<br>ccm | MnSO <sub>4</sub> -<br>Lsg.<br>ccm | Mn/l<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>berechnet<br>mg | SO <sub>3</sub> /l<br>gefunden<br>mg | △<br>Proz. |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------------|------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| 25                                    | 170           | 5                                  | 5          | 104,0                                 | 103,8                                | - 0,2      |
| 25                                    | 165           | 10                                 | 10         | 113,0                                 | 111,2                                | - 1,6      |
| 25                                    | 155           | 20                                 | 20         | 123,4                                 | 125,9                                | + 2,0      |

Bei den Versuchen wurde eine Manganchlorürlösung verwendet, die in je 5 ccm 1 mg Mn enthielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 vereinigt. Bei den Hauptversuchen wurde von einer aus reinstem Manganosulfat hergestellten Lösung aus-gegangen. Die Konzentration dieser Lösung betrug 0,2 g Mn/l. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 7.

Wie man aus den obigen Tabellen entnehmen kann, ist der Einfluß des Mangans auf die Sulfatbestimmungen, wenn ein solcher überhaupt besteht, als sehr gering zu bezeichnen. Die bei den Versuchen angewendeten Manganmengen übertreffen die für gewöhnlich im Trink- und Brauchwasser vorhandenen Mengen um das 10—40 fache. Eine Störung durch Mangan ist also nicht zu befürchten.

Nächst den Eisen- und Mangansalzen interessierten vor allem die Kalk- und Magnesia salze, wegen ihres Vorkommens im Wasser, dessen hauptsächlichste anorganische Bestandteile sie darstellen. Das Calcium- und das Magnesiumion ist im Wasser meist als Carbonat oder Bicarbonat gebunden, was die sogenannte temporäre Härte bedingt, und als Sulfat, was die bleibende Härte des Wassers bildet. Da es nicht leicht ist, Wässer mit bekanntem und konstantem Carbonatgehalt herzustellen, besonders höherer Konzentrationen ohne Zuhilfenahme von Kohlensäure, eines auf die zu besprechende Reaktion unbekannten Faktors, dessen Konzentration zumal nicht konstant fest liegt, habe ich darauf verzichtet, dem natürlichen Wasser ähnliche Carbonatlösungen nachzubilden.

Es wurden daher für das Calcium-Ion sowohl gesättigte Calciumhydroxydlösungen angewendet, als auch Calciumchloridlösungen, die durch Auflösen analysenreinen Calciumcarbonats in reiner verdünnter Salzsäure hergestellt wurden. Bei der Herstellung der letzteren Lösung wurde darauf geachtet, daß keine Salzsäure ungebunden in der Lösung verblieb, was durch tropfenweises Zugeben der Säure zum Kalk erreicht wurde. Die Konzentration der Calciumchloridlösung betrug 1000 mg CaO/l, die der gesättigten Calciumhydroxydlösung 1373 mg CaO/l. Die Magnesiumlösung wurde durch Auflösen analysenreinen Magnesiumsulfats, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, erhalten und die Menge so bemessen, daß die Konzentration der Lösung an Magnesia, MgO, 1000 mg/l und an SO<sub>3</sub> 1910 mg/l betrug.

Betrachtet man die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Werte, so erkennt man, daß ein Zusatz von Calciumchlorid, selbst, wenn der Gehalt der Lösung auf 50 ° D. H. gebracht worden ist, auf die Bestimmung der Schwefelsäure nach dem Benzidinverfahren nicht oder nur unwesentlich von Einfluß sein kann. Die geringen Unterschiede glaube ich auf die etwas langsamere Zersetzbarkheit des in Gegenwart von Kalk ausgefallenen Benzidinsulfats zurückzuführen zu können. Es konnte beobachtet werden, daß das Aussehen des Niederschlages ein wesentlich von dem normalen abweichendes war. Untersuchungen über die Beschaffenheit dieses Niederschlages wurden nicht gemacht. Der Niederschlag des Benzidinsulfats nahm mit zunehmendem Kalkgehalt der Lösung ein großer kristallines Aussehen an, und verlor im gleichen Maße seine seidig glänzende Beschaffenheit. Da bei dem sich so außerordentlich schnell bildenden und rasch sich absetzenden Niederschläge eine gewisse Gefahr bestand, daß Calciumionen von dem Niederschlag adsorbiert wurden, die durch einfaches Auswaschen nicht zu entfernen waren, und die bei der nachherigen Titration zu geringe Werte hätte erkennen lassen, wurde die Fällung unter starkem Rühren vorgenommen und der abgesetzte Niederschlag während der Wartezeit des öfteren aufgewirbelt. Die Abweichungen, um die es sich hier handelt, sind bei den untersuchten Konzentrationen so gering, daß ein Fehlergebnis auf Grund von zu großer

Härte des Wassers nicht zu befürchten ist. Wie aus der Tabelle 7 hervorgeht, überschritten die Fehler in keinem Falle 3,2 %

Tabelle 7.

| $H_2SO_4$<br>ccm | Wasser<br>ccm | $CaCl_2$ -Lsg.<br>ccm | CaO<br>mg/l | $SO_3/I$<br>berechnet<br>mg | $SO_3/I$<br>gefunden<br>mg | $\Delta$<br>Proz. |
|------------------|---------------|-----------------------|-------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------|
| 25               | 174           | 1                     | 5           | 96,85                       | 96,50                      | - 0,36            |
| 25               | 173           | 2                     | 10          | 96,85                       | 95,80                      | - 1,10            |
| 25               | 170           | 5                     | 25          | 96,85                       | 96,30                      | - 0,57            |
| 25               | 165           | 10                    | 50          | 96,85                       | 96,50                      | - 0,36            |
| 25               | 155           | 20                    | 100         | 96,85                       | 96,80                      | - 1,10            |
| 25               | 145           | 30                    | 150         | 96,85                       | 95,30                      | - 0,57            |
| 25               | 125           | 50                    | 250         | 96,85                       | 94,50                      | - 2,40            |
| 25               | 115           | 60                    | 300         | 96,85                       | 94,50                      | - 2,40            |
| 25               | 100           | 75                    | 375         | 96,85                       | 94,50                      | - 2,40            |
| 25               | 75            | 100                   | 500         | 96,85                       | 93,75                      | - 3,20            |

Gänzlich anders sind die Verhältnisse in Gegenwart von Magnesiumsulfat, das, wie ich privaten Mitteilungen von Prof. E. H. Riesenfeld verdanke, eine sehr starke lösende Wirkung auszuüben imstande ist. Die Mitteilung bezog sich auf Salzkonzentrationen von mehr als 10 g  $MgSO_4/l$ . Da einerseits für die Wasserpraxis, mit Ausnahme der im Kaligebiete vorhandenen Wässer, so hohe Magnesiumsalzgehalte weniger in Frage kommen, und anderseits, um einen gewissen Anschluß an die Versuche Riesenfelds zu bringen, habe ich den Einfluß des Magnesiumsulfats nur bei geringen Konzentrationen untersucht, d. h. zwischen 5 und 500 mg  $MgO/l$ , und dabei gefunden, daß auch hier schon der lösende Einfluß dieses Salzes ein recht erheblicher ist. Die Genauigkeit der Sulfatanalysen wird also durch seine Anwesenheit in Frage gestellt.

Aus der Tabelle 8 und noch besser aus der Kurve 4 ist zu ersehen, wie mit steigenden  $MgO$ -Mengen die Löslichkeit des Benzidinsulfates zunimmt, und zwar fast geradlinig, jedoch wenn man die geringe Einwirkung kleiner Konzentrationen mit berücksichtigt, so könnte man eine verstärkte Löslichkeit bei höheren Konzentrationen anzunehmen wagen.

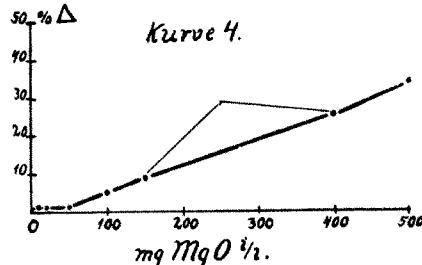
Der Einwand, daß es sich hier bei dem Magnesium um ähnliche, nur im verstärkten Maße auftretende Absorptionserscheinungen wie bei dem Calcium handeln könne, wird einerseits durch die Befunde Riesenfelds, die ich bereits erwähnt habe, und anderseits durch die eigene Feststellung, daß die in magnesiumsulfathaltigen Lösungen erhaltenen Benzidinsulfatniederschläge schon rein äußerlich in bezug auf ihre Menge selbst nach 24 stündigem Stehen in keinem Verhältnis zu der in ihr enthaltenen Schwefelsäuremenge standen, entkräftet. Den Einfluß des Magnesiumsulfats auf die Bildung des Benzidinsulfatniederschlages kann man also wohl nur auf die rein lösende Wirkung dieses Salzes zurückführen.

Tabelle 8.

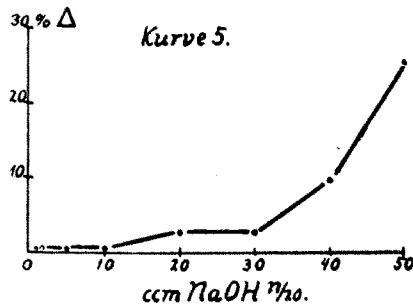
| $H_2SO_4$<br>ccm | Wasser<br>ccm | $MgSO_4$ -<br>Lsg.<br>ccm | $MgO/l$ | $SO_3/I$<br>berechnet<br>mg | $SO_3/I$<br>gefunden<br>mg | $\Delta$<br>Proz. |
|------------------|---------------|---------------------------|---------|-----------------------------|----------------------------|-------------------|
| 25               | 174           | 1                         | 5       | 106,45                      | 106,25                     | - 0,19            |
| 25               | 173           | 2                         | 10      | 116,40                      | 119,45                     | + 2,62            |
| 25               | 170           | 5                         | 25      | 146,15                      | 145,75                     | - 0,27            |
| 25               | 165           | 10                        | 50      | 195,80                      | 194,00                     | - 0,92            |
| 25               | 155           | 20                        | 100     | 296,15                      | 281,50                     | - 4,94            |
| 25               | 145           | 30                        | 150     | 395,45                      | 366,00                     | - 8,82            |
| 25               | 50            | 25                        | 250     | 691,60                      | (492,00)                   | - 28,80           |
| 25               | 35            | 40                        | 400     | 981,60                      | 734,00                     | - 25,20           |
| 25               | 25            | 50                        | 500     | 1190,20                     | 782,00                     | - 34,29           |

Den Einfluß des Kalkhydrats möchte ich erst nach Besprechung des folgenden Versuches betrachten, da er mehr zu diesem als zu den vorhergehenden gehört. Es handelt sich bei dem Kalkhydrat nicht um eine Wirkung

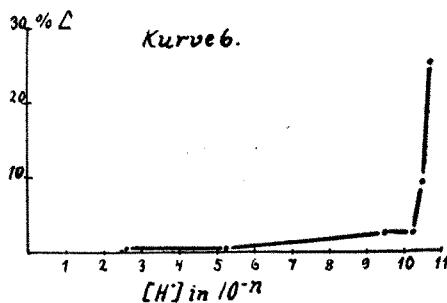
des Kations, das, wie gezeigt wurde, praktisch wirkungslos ist, sondern nur um die des Anions, d. h. der Hydroxylgruppe. Wie Versuche mit Natronlaugezusatz und mit Calciumhydroxydlösung zeigten, wird durch das Hinzufügen der Hydroxylgruppe die Lösung, die anfangs etwa  $1/100$  normal sauer ist, allmählich



neutralisiert und schließlich alkalisch. Im alkalischen Gebiete versagt die Benzidinmethode. Die Versuche sollten zeigen, ob es einen genau festzulegenden Punkt gibt, bis zu dem die Titration der Schwefelsäure nach dem Benzidinverfahren auszuführen ist. Das ist nach den Untersuchungen der Fall. Der Punkt liegt ziemlich weit im alkalischen Gebiete, wie durch Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration auf elektrometrischen Wege festgestellt werden konnte, und zwar bei einer  $[H^+]$  von  $10^{-10,2}$ . Es ist also demnach ratsam, die zu



fällende Lösung vor dem Zusatz des Benzidinchlorhydrats mit Salzsäure soweit anzusäuern, daß die Lösung auf keinen Fall mehr mit Phenolphthalein alkalisch reagiert. Aus der Kurve 6 ist zu erkennen, daß schon geringe Abweichungen ganz in der Nähe des Neutralpunktes auftreten, daher mag es also vorteilhaft sein, bei sehr genauen Messungen die  $[H^+]$  oberhalb von  $10^{-7}$  zu halten. Zur Bestimmung dieses Punktes kann man in trefflicher Weise den Merck'schen Universalindikator benutzen, der eine rein gelbe Farbe aufweisen muß.



Die Versuche wurden in der Weise geführt, daß zu der bekannten Schwefelsäurelösung steigende Mengen einer  $1/20$  n-Natronlauge gegeben wurden, und in einer Parallelreihe dazu, die  $[H^+]$  elektrometrisch bestimmt wurde. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 10 zusammengestellt und in Kurve 5 und 6 graphisch aufgetragen. — Tabelle 11 und Kurve 7 zeigt die Ergebnisse, die mit der gesättigten Calciumhydroxydlösung gewonnen wurden. Man erkennt, daß das Verhalten des Calciumhydroxyds ganz dem der Natronlauge ähnelt. Von

einer Bestimmung der  $[H^+]$  wurde wegen der großen Fehlerquelle, die durch die Kohlensäureabsorption bedingt ist, abgesehen.

Tabelle 9.

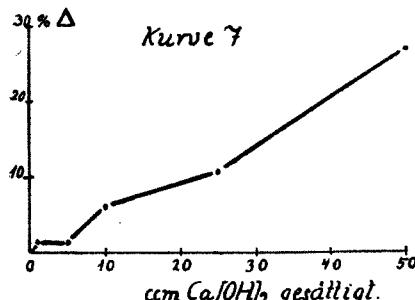
| $H_2SO_4$<br>ccm | Wasser<br>ccm | $NaOH \frac{1}{20} n$<br>ccm | $SO_3/1$<br>berechnet<br>mg | $SO_3/1$<br>gefunden<br>mg | pH    | $\Delta$<br>Proz. |
|------------------|---------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------|-------------------|
| 25               | 174           | 1                            | 96,85                       | 96,50                      | 2,51  | - 0,36            |
| 25               | 173           | 2                            | 96,85                       | 96,25                      | 2,58  | - 0,62            |
| 25               | 170           | 5                            | 96,85                       | 96,25                      | 2,75  | - 0,62            |
| 25               | 165           | 10                           | 96,85                       | 96,50                      | 5,27  | - 0,36            |
| 25               | 155           | 20                           | 96,85                       | 94,50                      | 9,63  | - 2,49            |
| 25               | 145           | 30                           | 96,85                       | 94,50                      | 10,22 | - 2,49            |
| 25               | 135           | 40                           | 96,85                       | 88,55                      | 10,53 | - 9,57            |
| 25               | 125           | 50                           | 96,85                       | 72,10                      | 10,77 | - 25,02           |

Es war nicht das Ziel dieser Untersuchung, das anfangs gestellte Thema völlig zu erschöpfen, sie war vielmehr gedacht, durch Stichproben auf Fehlerquellen hinzuweisen, denen man bisher nicht die genügende Beach-

Tabelle 10.

| $H_2SO_4$<br>ccm | Wasser<br>ccm | $Ca(OH)_2$ -<br>Lsg.<br>ccm | $SO_3/1$<br>berechnet<br>mg | $SO_3/1$<br>gefunden<br>mg | $\Delta$<br>Proz. |
|------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------|
| 25               | 175           | 1                           | 96,85                       | 95,50                      | - 1,39            |
| 25               | 170           | 5                           | 96,85                       | 95,50                      | - 1,39            |
| 25               | 165           | 10                          | 96,85                       | 91,00                      | - 6,04            |
| 25               | 150           | 25                          | 96,85                       | 86,50                      | - 10,68           |
| 25               | 125           | 50                          | 96,85                       | 70,60                      | - 27,10           |

tung hat zukommen lassen. Besonders wurden die Fälle, die für den Wasserchemiker in Frage kommen, ins Auge gefaßt, und aus diesem Grunde einige Beobachtungen nicht weiter verfolgt, obgleich sie wohl rein wissen-



schaftlich von Interesse gewesen wären. Es scheint hier nicht der geeignete Ort zu sein, auf all die Bestimmungen einzugehen, die mit Hilfe der Methode im Vergleich mit der Bariumsulfatmethode an zahlreichen natürlichen Wässern ausgeführt wurden. Es soll nur hier zusammenfassend gesagt werden, daß die Arbeit letzten Endes aus den Unstimmigkeiten entstanden ist, die sich bei dem genannten Vergleiche zeigten, sobald es sich um Wässer handelte, die einen geringeren Gehalt an Schwefelsäure als 100 mg  $SO_3/1$ , und das sind die meisten, aufwiesen. Oberhalb der genannten Grenze sind die Bestimmungen der Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin sehr gut auszuführen, wenn die in der vorstehenden Arbeit erwähnten Fehlerquellen nicht in Betracht kommen. Selbst für den Fall einer Konzentrierung der Lösung birgt die Benzidinmethode noch so große Vorteile in bezug auf Schnelligkeit und Einfachheit der Ausführung in sich, daß sie dennoch der Bariumsulfatmethode vorgezogen werden kann.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Bestimmung von  $SO_3$ -Mengen unter 30 mg/l ist nach der Raschig'schen Benzidinmethode nicht mehr auszuführen. Zwischen 30 und 70 mg betragen die möglichen Fehler 5—10 %. Erst oberhalb von 80 mg ist die Fehlergrenze enger als 1 %.

2. Zweiwertige Eisensalze stören nicht.

3. Dreiwertige Eisensalze stören bereits von 1 mg/l an, sie sind durch Kochen mit 1 % Hydroxylaminchlorhydratlösung zu reduzieren, doch tritt oberhalb von 50 mg  $Fe_2O_3$  infolge des erhöhten Zusatzes des Reduktionsmittels (mehr als 10 ccm) ein Fehler bis zu 5 % auf.

4. Mangansalze stören in geringen Konzentrationen nicht.

5. Calciumchlorid stört den Verlauf der Reaktion nur in höheren Konzentrationen (50 ° D. H.) um ein geringes (3,2 %).

6. Magnesiumsulfat wirkt stark lösend auf den Benzidinsulfatniederschlag selbst bei sehr geringen Konzentrationen ein.

7. Eine alkalische Reaktion der zu fällenden Lösung unterhalb einer  $[H^+]$  von  $10^{-10,2}$  ist zu vermeiden. Die Lösung darf nicht phenolphaleinalkalisch sein. Gezeigt wurde dieser Einfluß sowohl an Natronlauge als auch an Calciumhydroxydlösungen.

#### Literaturangaben.

1) Raschig, Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser. Ztschr. angew. Chem. 334, 1906.

2) Grünhut, Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser. In: Nahrungsmittelchemie in Vorträgen, S. 485/86, 1914.

3) Bruckmiller, Die Bestimmung von Sulfaten in Wasser mit Benzidinchlorhydrat. Journ. ind. and engin. Chem. 7, 600—602; Chem. Ztrbl., II, 629, 1915.

4) Friedheim u. Nydegger, Über die Bestimmung der Schwefelsäure mit Benzidin. Ztschr. angew. Chem. 9—22, 1907.

5) Behring er u. Borsum, Über die schwefelsauren Salze des o-Toluidins und die Titrierung des schwefelsauren Benzidins. Chem.-Ztg. 30, 721—22; Chem. Ztrbl. II, 1906, 681.

6) Leffmann, Bemerkungen zu einigen neu vorgeschlagenen Reagenzien. Journ. Franklin Inst. 162, 371—74; Chem. Ztrbl. I, 1907, 372.

7) Järvinen, Zur Bestimmung der Schwefelsäure I und II. Annales academiae scientiarum Fennicae. Serie A, Nr. 2, Nr. 16, 31 Seiten, Sep.; Chem. Ztrbl. I, 1912, 526—527.

8) v. Knorre, Über die Schwefelsäurebestimmung nach dem Benzidinverfahren, insbesondere bei Anwesenheit von Chrom. Chem.-Ztg. 34, 405—407; Chem. Ztrbl. I, 1910, 1985, und Chem. Ztrbl. II, 1910, 835.

9) Holliger, Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks. Ztschr. angew. Chem. 22, 436—449; Chem. Ztrbl. I, 1909, 1265—1267.

10) Raiziss und Dubin, Eine volumetrische Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn. Journ. biol. Chemistry 18, 297—303; Chem. Ztrbl. II, 1914, 659.

11) Rosenheim u. Drummond, Eine volumetrische Bestimmung der Atherschwefelsäuren und der anorganischen Sulfate im Harn. Biochemical Journ. 8, 143—151; Chem. Ztrbl. II, 1914, 1007.

12) Drummond, Die volumetrische Bestimmung des Gesamtschwefels in kleinen Harnmengen. Biochemical Journ. 9, 492—507; Chem. Ztrbl. I, 1916, 1190.

13) Pezzini, Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure. Giorn. Chim. ind. appl. 3, 10—11; Chem. Ztrbl. II, 1921, 715.

14) Fiske, Die Bestimmung anorganischer Sulfate, gesamter Sulfate und des Gesamtschwefels im Urin mit Hilfe der Benzidinmethode. Journ. biol. Chemistry 47, 59—68; Chem. Ztrbl. IV, 1921, 773.

15) Zimmerl und Svanberg, Über die Mikrobestimmung von Schwefelsäure in organischen Substanzen nach der Benzidinmethode. Svensk. Kem. Tidskr. 34, 139—46; Chem. Ztrbl. IV, 1922, 1094.

16) Raschig, Eine neue Methode, Schwefelsäure zu bestimmen. Ztschr. angew. Chem. 1903, 617—619; 818—823. [A. 298.]

#### Berichtigung.

zu „Einige Eigenschaften des Wolframcarbids  $W_2C$ “ von Dr. K. Becke und Dipl.-Ing. R. Hölbling.

S. 513 in Heft 18, letzter Absatz, Zeile 5 von unten muß es heißen: „In Figuren 1, 2 und 3 sind die Debye-Scherrerdiagramme von W, WC und  $W_2C$  angeführt.“