

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

Tabelle 9.

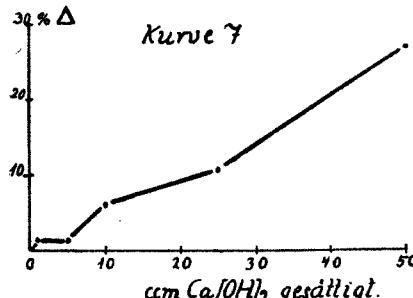
$H_2SO_4$ ccm	Wasser ccm	$NaOH \frac{1}{20} n$ ccm	$SO_3/1$ berechnet mg	$SO_3/1$ gefunden mg	$p_H$	$\Delta$ Proz.
25	174	1	96,85	96,50	2,51	— 0,36
25	173	2	96,85	96,25	2,58	— 0,62
25	170	5	96,85	96,25	2,75	— 0,62
25	165	10	96,85	96,50	5,27	— 0,36
25	155	20	96,85	94,50	9,63	— 2,49
25	145	30	96,85	94,50	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.

$H_2SO_4$ ccm	Wasser ccm	$Ca(OH)_2$ - Lsg. ccm	$SO_3/1$ berechnet mg	$SO_3/1$ gefunden mg	$\Delta$ 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.

<sup>1)</sup> Raschig, Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser. Ztschr. angew. Chem. 334, 1906.

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

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

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

<sup>5)</sup> Biehringer 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.

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

<sup>7)</sup> 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.

<sup>8)</sup> 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.

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

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

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

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

<sup>13)</sup> Pezzi, Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure. Giorn. Chim. ind. appl. 3, 10—11; Chem. Ztrbl. II, 1921, 715.

<sup>14)</sup> 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.

<sup>15)</sup> 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.

<sup>16)</sup> 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.“