

möglichst vereinheitlicht, für die Oberstufe hatte man einen Kern der wichtigen Disziplinen eingesetzt, der vom Schüler nach seinen Neigungen, in allerdings beschränktem Ausmaße, erweitert werden konnte.

Die preußische Unterrichtsreform hat leider diese aussichtsreichen Versuche vernichtet. Mit dieser Umgestaltung des Unterrichtes hätten sich die Tendenzen vereinigen lassen, die

auf dem bedeutsamen pädagogischen Kongreß des Deutschen Ausschusses für Erziehung und Unterricht Weimar 1926 im Gegensatz zur preußischen Schulreform hervortraten. Diese Versammlung klang in einer Kampfansage gegen die Vielwisserei und die Übersichtsseuche aus, und forderte statt Stofflichkeit wahre Sachlichkeit und eindringliche Arbeit auch im Kleinen. [A. 344.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Über die Schwefelsäurebestimmung im Trinkwasser mittels Benzidin.

Von Dr. F. RASCHIG.

(Eingeg. 15. Juni 1927.)

L. W. Haase<sup>1)</sup> legt in einer ausführlichen, offenbar sehr sorgfältigen Arbeit die Fehlerquellen dar, die mit der Benzidin-Methode verknüpft sind. Wenn er dann aber zu dem Schluß kommt, daß für die kleinen Schwefelsäuremengen, die im Trinkwasser vorliegen, also für Mengen unter 30 mg/l, die Methode nicht brauchbar sein wird, und sogar zwischen 30 und 70 mg/l der mögliche Fehler 5–10 % betrage, so befindet er sich vollständig im Irrtum. Dieser Irrtum ist dadurch hervorgerufen, daß Haase von der Vorschrift, die ich<sup>2)</sup> seinerzeit für die Untersuchung von Trinkwasser angegeben habe, bei seinen ganzen Untersuchungen grundsätzlich abgewichen ist. Er hat nämlich mit der verdünnten (1:20) Benzidinlösung gearbeitet, die ich<sup>3)</sup> seinerzeit für die normalen Schwefelsäurebestimmungen empfohlen habe. Für die Schwefelsäurespuren, die man in Trinkwasser in der Regel findet, ist diese Lösung freilich ungeeignet. Denn sie verdünnt dieses Wasser so stark, daß die Löslichkeit des Benzidinsulfats in Wasser schon ein Beträchtliches ausmacht. Eben deshalb habe ich aber für diesen Fall die Anwendung der konzentrierten Lösung (40 g Benzidin im Liter) vorgeschrieben.

Haase hat jeweils 200 ccm Wasser untersucht, hatte also im Falle eines Gehaltes von 30 mg/l  $\text{SO}_3$  nur 6 mg zu bestimmen. Das entspricht einem Verbrauch von 1,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n Natronlauge, und daß bei so minimalen

Mengen schon erhebliche Fehler unterlaufen können, ist klar. Ich habe aber von einem Wasser, das 20 mg/l  $\text{SO}_3$  enthielt, 2 Liter untersucht, ohne es merklich durch die Benzidinlösung zu verdünnen, und verbrauchte dann 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n Natronlauge. Auch hier liegt noch ein Fehler vor, der durch die Wasserlöslichkeit des Benzidinsulfats veranlaßt ist. Aber dieser Fehler ist von mir auf das kleinste Maß zurückgeführt worden, indem ich dafür sorgte, daß viel Benzidin im Überschuß vorhanden war. Denn in Benzidinlösung ist Benzidinsulfat besonders schwer löslich. Und außerdem habe ich diesen Fehler genau bestimmt und konnte ihn daher dem Titrationsergebnis hinzufügen. Er beträgt auf den Liter Flüssigkeit 1,5 mg  $\text{SO}_3$ .

Man fügt also zu der Wassermenge, die man in Untersuchung nehmen will, und die man, je nach dem Schwefelsäuregehalt, von 5 Liter bis auf  $\frac{1}{2}$  Liter abstufen wird, den zwanzigsten Teil ihres Volumens an konzentrierter Benzidinlösung, rührt um und läßt 15 Minuten stehen. Entsteht kein Niederschlag, so hat das Wasser im Liter 1,5 mg  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3$  per Liter Wasser um — 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n NaOH entspricht 4 mg  $\text{SO}_3$  — und fügt für den Benzidinverlust 1,5 mg hinzu.

Auf diese Weise kann man in ganz schwefelsäurearmen Wassern, bis herab zu 3 mg  $\text{SO}_3$  im Liter, die Schwefelsäure genau und vor allen Dingen sehr schnell bestimmen. [A. 73.]

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 595 [1927].

<sup>2)</sup> Ebenda 19, 334 [1906].

<sup>3)</sup> Ebenda 16, 818 [1903].

## Neue Apparate.

### Absolut sicher wirkende Rückschlag- und Sicherheitsventile.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. Fr. HEIN, Leipzig.

(Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.)

Langjährige Beschäftigung mit Versuchen, die teils völlige Abwesenheit von Luft usw. und deren Ersatz durch andere

<sup>1)</sup> Diese Ventile, deren Anfertigung Herrn Dr. Prausnitz der Firma Schott u. Gen., Jena, Anfang September 1926 vorgeschlagen wurde, waren in der kleinen Ausführung bereits in Düsseldorf auf der Gesolei ausgestellt. Ein die Sperrwirkung des Quecksilbers benutzendes Frittenventil wurde, wie ich erst jetzt durch Herrn Dr. Prausnitz erfuhr, schon von Herrn Prof. Houben angegeben. Der Gedanke ist also nicht neu, indessen haben sich die von mir vorgeschlagenen, der jeweiligen Verwendung besonders angepaßten Ventile bei unseren Versuchen nach verschiedenen Richtungen hin so bewährt, daß es doch angebracht sein dürfte, auf die mannigfache Verwendbarkeit dieser Sicherheits- und Rückschlagventile einen größeren Kreis aufmerksam zu machen.

Medien, wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ - und Äther-Dampf, zur Voraussetzung hatten, teils verschiedene Arten von Vakua benötigten, führten zur Konstruktion folgender sehr einfacher, völlig zuverlässiger Rückschlag- und Sicherheitsventile.

a) Rückschlagventile (s. Fig. 1).

Wie aus der Figur ersichtlich, bildet den wesentlichen Bestandteil dieses Ventils eine, aber auch nur eine Jenaer Glasfilterplatte, die so feinporig beschaffen sein muß, daß sie bei den erforderlichen Versuchsdrucken und Unterdrucken ähnlich wie bei den Stockschen Gasventilen undurchlässig für Quecksilber bleibt. Überschiebt man diese Filterplatte etwa 3–4 mm hoch mit Quecksilber und schaltet dann das Ventil, das zur Verhütung des Verspritzens von Quecksilber an seinem Austrittsende mit einem Tropfenfänger

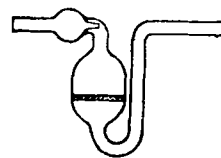


Fig. 1.

versehen ist, an den gegen Luftzutritt zu sichernden Apparat an, so ist es gebrauchsfertig. Die Wirkungsweise dieses Rückschlagventils besteht nun z. B. beim Evakuieren darin, daß es — am Austrittsende mit der Pumpe verbunden — die Evakuierung der Apparatur keineswegs verhindert, bei Druck-

schwankungen oder gar vollständigem Versagen der Pumpe das vorhandene Vakuum aber völlig sichert, indem keine Spur Luft bzw. Pumpenwasser oder Pumpenöl in die Exsikkatoren, Rezipienten usw. hindurchgelassen wird, was bei den bisher vielfach gebräuchlichen Glasschwimmerventilen<sup>2)</sup> meistens nicht zuzutreffen pflegt. Auch wird beim Versagen der Pumpen, gleichgültig, welcher Art diese seien, das Vakuum in dem gesicherten Apparateil absolut seinem jeweiligen Stand entsprechend erhalten.

Wichtig erscheint es uns, daß das Rückschlagventil nach unseren Versuchen auch zur Sicherung von Hochvakuumanlagen verwandt werden kann, ohne daß die Güte des Hochvakuums beeinträchtigt wird. Man muß es dann natürlich zwischen Vorpumpe und eigentliche Hochvakuumpumpe schalten. Im Hinblick auf die langen Betriebszeiten solcher Anlagen und die Zufälligkeiten, mit denen man gewöhnlich bei den Vorpumpen zu rechnen hat, dürfte diese Sicherungsmöglichkeit daher vielfach willkommen sein. Die Evakuationsgeschwindigkeiten werden durch die Ventile naturgemäß verlangsamt, doch läßt sich diesem Umstand selbstverständlich durch Wahl geeignet großer Ventile Rechnung tragen. Messungen an uns gütigst von der Firma Schott u. Gen., Jena, überlassenen Mustern ergaben, daß zum Beispiel ein Ventil von 1,5 cm Durchmesser bei einem Überdruck von 30 mm je Sek. etwa 1,5 ccm Luft bei Zimmertemperatur durchließ, ein solches von 3,0 cm Durchmesser dagegen etwa 2,5 ccm.<sup>3)</sup> Die Ungleichmäßigkeit des Frittenmaterials bringt es allerdings mit sich, daß gelegentlich ein größeres Ventil auch nicht schneller als ein kleines arbeitet.

Diese Rückschlagventile sind auch bei den verschiedensten Operationen mit und unter Gasen, wo es darauf ankommt, den Zutritt auch nur von Spuren von Luft zu vermeiden, als Schlußventile zu gebrauchen, soweit nicht bei den betreffenden Versuchen Drucke, die erheblich größer als eine Atmosphäre sind, benötigt werden.

Auch zum Schutz von Gasreinigungsapparaturen gegen das Eindringen von Fremdgasen aus den Arbeitsgefäßen sind die Ventile gut zu verwenden. So konnten wir z. B. bei Versuchen, die die Verarbeitung von Lösungen in flüssigem  $\text{NH}_3$  bzw. Äther unter peinlichstem Luftausschluß erforderten, die Wasch- und Trockensätze unserer Stickstoffapparat vollständig gegen die Rückdiffusion von  $\text{NH}_3$ - und Ätherdämpfen sichern.

Beim Auftreten von Unterdrücken, was z. B. bei Entfernung von Heizbädern oder bei Abkühlung von Apparateilen durch Kühlbäder sehr oft geschieht, ist durch das Ventil jede Gefahr in bezug auf Luftzutritt ausgeschlossen, obwohl eventuelle Überdrücke sofort ihren Ausgleich durch das Ventil finden.

In der zuletzt genannten Wirkungsweise ähneln die Rückschlagventile bereits den eigentlichen Sicherheitsventilen, für die folgende Anwendungsbeispiele erwähnt seien:

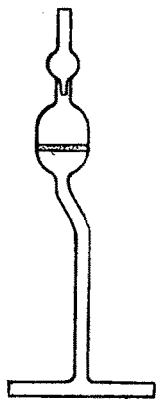


Fig. 2.

b) Sicherheitsventile (s. Fig. 2).

Diese Ventile können überall da verwandt werden, wo bisher in die betreffenden Apparaturen extra Sicherheitsflaschen und -röhren eingebaut werden mußten. Je nach der Gestaltung des Apparates wird es sich empfehlen, diese Ventile direkt in der abgebildeten Form zu verwenden bzw. zwecks besserer Anbringung vorher den  $\perp$ -Ansatz abzuschneiden. Entsteht in der Apparatur irgendein Überdruck, z. B. durch Verstopfung oder eine plötzliche lebhaft Gasentwicklung usw., so kann das Gas durch die Fritte entweichen, nie aber umgekehrt, wie bei den bisherigen Sicherheitsvorrichtungen infolge größerer Unterdrücke Luft hereingesaugt werden.

Gut verwendbar sind diese Sicherheitsventile auch dann, wenn es sich darum handelt, aus Kippschen Apparaten oder ähnlichen Vorrichtungen wirklich luftfreie Gase zu erhalten, was bei den bisherigen Kippkonstruktionen prinzipiell nicht möglich war, da die Entbindungsflüssigkeit in der oberen Kugel sich immer mit der überstehenden Luft sättigen konnte, auch wenn ein sogenanntes Sicherheitsrohr aufgesetzt wurde, da dieses bei Gasentnahme ja stets in dem Maße, wie die Flüssigkeit sinkt, Luft eintreten läßt. Ersetzt man aber dieses Sicherheitsrohr durch das Sicherheitsfilterventil, so läßt dieses keine Luft mehr hinein, wohl aber beim Schließen des Apparates ein der aufsteigenden Flüssigkeitsmenge entsprechendes Gasvolumen hinaus. Dabei wird die Gasentnahme bei geeigneter Formung des Kipp-Apparates (Große Oberkugel, relativ kleine und flache Unterkugel, außerdem Ansatzrohr der Oberkugel nur so lang, daß es kurz nach Eintritt in die untere Kugel endet) nicht gehemmt, da die beim Öffnen absinkende Flüssigkeit dann immer noch in genügendem Maße mit dem festen Material in Berührung gelangt. Begünstigt wird dies auch dadurch, daß sich nach dem ersten Gebrauch bzw. beim Aufsetzen des Sicherheitsventils unter gleichzeitiger Gasentwicklung ein der Höhe des Sperrquecksilbers entsprechender Überdruck einstellt. Soll aber gelegentlich eine sehr lebhaft Gasentwicklung stattfinden oder gar der

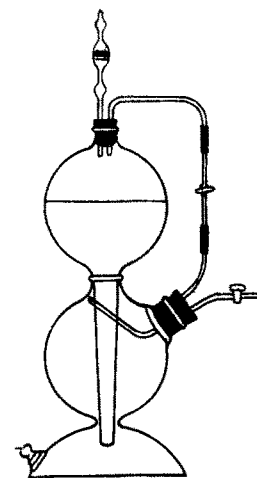


Fig. 3.

Apparat nach Pregl „geschnäuzt“ werden, so ist es erforderlich, obere und mittlere Kugel durch ein mit Glashahn versehenes Rohr zu verbinden (s. Fig. 3). Dies ist auch insofern von Vorteil, als dann von vornherein die in der oberen Kugel befindliche Luft durch das betreffende Gas wirklich vollständig verdrängt werden kann. In dieser abgeänderten und mit dem Sicherheitsfrittenventil versehenen Gestalt dürfte sich der Kippapparat besonders auch für die Zwecke der heutzutage so wichtigen Mikroanalyse eignen, wo z. B. gerade die Erzielung weitgehend von nicht absorbierbaren Fremdgasen befreiter Kohlensäure für die Mikrostickstoffbestimmung unbedingt erforderlich ist<sup>4)</sup>.

Die Ventile werden aus Jenaer Glas 16 III oder 2919 III in verschiedenen Größen (zurzeit 1,5 und 3 cm Durchmesser der Frittenplatte) angefertigt. Für viele Zwecke brauchen die Frittenplatten übrigens nicht so dicht gewählt zu werden, daß sie bei einer Atmosphäre Belastung quecksilberfest sind. Da, wo es nicht auf die Sicherung eines hohen Vakuums ankommt, sondern höchstens Über- bzw. Unterdrücke von einigen Zentimeter Quecksilber auftreten, genügen vielmehr auch Filter der Porenweite Nr. 3, die nach unseren Feststellungen erst bei einer Belastung mit 180 mm Quecksilber dieses durchlassen. Mit derartigen Ventilen erzielt man natürlich auch einen viel schnelleren Gasdurchtritt als bei den vakuumfesten Filtern von der Porenweite Nr. 4.<sup>5)</sup>

<sup>4)</sup> Nach freundlicher Mitteilung des Herrn Privatdozenten Dr. C. Weygand wurden mit dieser Anordnung unter Verwendung des Sicherheitsfrittenventils bei der Mikro-Stickstoffbestimmung sehr gute Resultate erzielt. Dr. Weygand verbesserte obigen Kipp noch dadurch, daß er Entnahme- und Verbindungshahn durch einen Dreiweghahn ersetzte; durch Einschalten eines zweiten Frittenventils in den Verbindungsweg mittlere bis obere Kugel erreichte er es, daß niemals Gas aus der oberen Kugel in den eigentlichen Gasentwicklungsraum gelangen kann.

<sup>5)</sup> Weiteres über die Bezeichnungen und Verwendungen dieser Glasfilterplatten findet man in der Druckschrift 4078 der Jenaer Glaswerke Schott u. Gen.

<sup>2)</sup> Nicht zu verwechseln mit den Stock-Schwimmerventilen!

<sup>3)</sup> Diese Angaben entstammen einer Messungsreihe, die Dr. Wagner im hiesigen Institut freundlichst durchführte.