

Gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure und des Baryums als Baryumsulfat.

Von

Z. Karaoglanow.

Erster Teil.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure geschieht fast ausschliesslich als Baryumsulfat. Die vorgeschlagenen Methoden sind zahlreich. Während freie Schwefelsäure in wässriger Lösung unter bestimmten Bedingungen verhältnismässig glatt in Baryumsulfat übergeführt werden kann, ist dies unter denselben Bedingungen bei den Salzen der Schwefelsäure nicht der Fall. Um auch hierbei die Überführung quantitativ zu gestalten, müssen spezielle Bedingungen eingehalten werden, und hierdurch ist die Zahl der zu diesem Zweck angegebenen Methoden bedeutend gewachsen¹⁾.

Neuerdings schlagen F. A. Gooch und D. U. Hille²⁾ vor, um die Fehler, welche durch Okklusion von fremden Salzen durch den Niederschlag entstehen, zu vermeiden, das Baryumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure zu lösen und zur Trockne einzudampfen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass jede neue Methode durch die Nachteile der früheren veranlasst worden ist. Die grosse Zahl

¹⁾ Vergl. A. Silberberger, *Monatsh. f. Chem.* **25**, 220 (1904); diese *Ztschrft.* **45**, 592 (1906); E. Hintz und H. Weber, diese *Ztschrft.* **45**, 31 (1906); F. W. Küster und A. Thiel, *Ztschrft. f. anorg. Chem.* **19**, 97 (1899); **21**, 73 (1899); diese *Ztschrft.* **38**, 209, 352 (1899); O. N. Heidenreich, *Ztschrft. f. anorg. Chem.* **20**, 233 (1899); diese *Ztschrft.* **38**, 351 (1899); C. Meineke, diese *Ztschrft.* **38**, 84 (1899); E. Ruppin, *Chem. Ztg.* **33**, 17 (1909); diese *Ztschrft.* **48**, 475 (1909); J. F. Sacher, *Chem. Ztg.* **33**, 218, 941 (1909); diese *Ztschrft.* **48**, 477 (1909); E. T. Allen und J. Johnston, *Journ. Americ. Chem. Soc.* **32**, 588; diese *Ztschrft.* **50**, 182 (1911); J. Johnston und L. H. Adams, *Journ. Americ. Chem. Soc.* **33**, 829; diese *Ztschrft.* **51**, 493 (1912); M. J. van 't Kruys, diese *Ztschrft.* **49**, 393 (1910).

²⁾ *Amer. Journ. Science* [4] **35**, 311; *Chem. Zentrbl.* **84**, I, 1362 (1913).

dieser Methoden und die Tatsache, dass sie in den meisten Fällen kompliziert sind, zeigt die Schwierigkeit des Problems, und es ist daher von Interesse, festzustellen, wodurch diese Schwierigkeit entsteht. Die wahrscheinlichste Vermutung ist, dass sie durch die Eigenschaften des Baryumsulfats hervorgerufen wird. Tatsächlich findet man in der chemischen Literatur viele Angaben, welche diese Vermutung bestätigen.

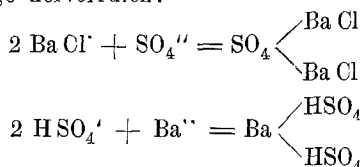
Eine der interessantesten Eigenschaften des Baryumsulfats ist die, beim Ausfällen andere in derselben Lösung befindliche Verbindungen mit sich zu reissen. Es ist unzweifelhaft, dass das Baryumsulfat unabhängig von der Bildungsweise immer Teile des Baryumsalzes (gewöhnlich Baryumchlorid) enthält, als welches es vor der Fällung in Lösung war. Die Menge des Baryumchlorids in dem Niederschlag ist je nach den Versuchsbedingungen verschieden und kann durch Waschen nicht entfernt werden. Die Untersuchungen von Th. W. Richards und H. G. Parker¹⁾ über diese Eigenschaft haben gezeigt, dass auch bei dem sorgfältigsten Arbeiten die Fehler, welche dadurch entstehen, beträchtlich sind. Um diesen Fehler auszugleichen, empfehlen die Verfasser, das gewogene Baryumsulfat mit Natriumkarbonat zu schmelzen, die Schmelze in Wasser zu lösen, den Niederschlag von Baryumkarbonat abzufiltrieren und im Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach dem Wegkochen der Kohlensäure, das Chlor als Chlorsilber zu fällen und zu bestimmen. Man berechnet nun hieraus die Menge des vorhanden gewesen Baryumchlorids und zieht diese von dem ursprünglich gefundenen Gewicht des Baryumsulfats ab.

Eine andere wertvolle Arbeit über diese Eigenschaft des Baryumsulfats verdanken wir G. A. Hulett und L. H. Duschak²⁾. Sie finden, dass reines Baryumsulfat schwerer wird, wenn es mit einer Lösung von Baryumchlorid behandelt wird. Die Menge des Baryumchlorids, welches vom Baryumsulfat aufgenommen wird, hängt ab: 1. von der Konzentration des Baryumchlorids; 2. von der Korngrösse des Baryumsulfats. Um die Fehler zu korrigieren, welche diese Eigenschaft des Baryumsulfats hervorruft, empfehlen Hulett und Duschak das folgende Verfahren. Das gewogene Baryumsulfat wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die freigewordene Salzsäure in einer Lösung von Silbernitrat aufgefangen und als Silberchlorid gewogen.

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 8, 413 (1894).

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 40, 196 (1904); diese Ztschrft. 45, 41 (1906).

Nach Th. W. Richards¹⁾ ist die Einschliessung von Baryumchlorid im Niederschlag von Baryumsulfat ein physikalischer Vorgang. Hulett und Duschak nehmen in den Lösungen von Schwefelsäure und Baryumchlorid die Anwesenheit der Ionen BaCl und HSO_4' an, welche folgende sekundären Vorgänge hervorrufen:



Wenn Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumionen mit Baryumchlorid gefällt wird, ist das Gewicht des Niederschlags gewöhnlich geringer, als es dem wahren Gehalt an Schwefelsäure entspricht. Für diesen Fall ist es bewiesen, dass der Niederschlag Kalium enthält und zwar als Kaliumsulfat. Ähnliche Erscheinungen treten auch dann auf, wenn die Schwefelsäurelösung die Kationen des Natriums, Ammoniums, Magnesiums usw. enthält. Sehr gross sind die negativen Fehler, welche bei der Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferriionen entstehen. Nach F. W. Küster und A. Thiel²⁾ kann in diesem Fall der Fehler 7 % erreichen.

Die Ansichten über die Ursache dieser Fehler sind sehr verschieden. Es wird angenommen: 1. dass die Beimengungen in dem Niederschlag von Baryumsulfat mechanisch eingeschlossen sind; 2. dass die Beimengungen mit dem Baryumsulfat feste Lösungen bilden; 3. dass sie mit dem Baryumsulfat chemisch verbunden sind. Die letzte Annahme hat die meisten Anhänger. F. W. Küster und A. Thiel³⁾ nehmen an, dass eine Lösung, in welcher gleichzeitig Eisen und Schwefelsäure vorhanden sind, die komplexen Anionen $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2'$ enthält, welche in Gegenwart von Baryumkationen die schwerlösliche Verbindung $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2$ bilden. Diese Annahme wird auch von W. Ostwald⁴⁾ und Silberberger⁵⁾ geteilt.

Um zu sehen, inwiefern die Eigenschaften des Baryumsulfats die Ursache der erwähnten Anomalien bei der gewichtsanalytischen Be-

1) Ztschrft. f. anorg. Chem. **23**, 383 (1900); diese Ztschrft. **45**, 41 (1906).

2) l. c.

3) l. c.

4) Ztschrft. f. physik. Chem. **29**, 340 (1899).

5) l. c.

stimmung der Schwefelsäure sind, habe ich ausführliche Untersuchungen über einige Eigenschaften desselben angestellt¹⁾. Diese Untersuchungen ergaben: 1. dass reines Baryumsulfat keine Neigung zur Bildung von komplexen Verbindungen mit den Salzen des Kaliums, Natriums, Eisens usw. zeigt; 2. dass seine Fähigkeit, andere Körper zu adsorbieren, sehr schwach ist, besonders wenn es grobkörniger ist; 3. dass die Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser sehr klein ist. Tatsächlich ist seine Löslichkeit grösser in Lösungen von Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Eisenchlorid, Salzsäure, Salpetersäure usw., aber die lösende Wirkung dieser Stoffe wird praktisch vollständig beseitigt, wenn in der Lösung noch Baryumchlorid oder Schwefelsäure vorhanden sind; 4. das Baryumsulfat wird vom Filter schwach reduziert und leicht zurückoxydiert; seine Zerfallstemperatur ist verhältnismässig hoch.

Wenn nun trotz dieser Eigenschaften des Baryumsulfats die Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure als solches unvollkommen und ungenau sind, so zeigt das, dass die Ursache der Fehler nicht in den Eigenschaften des Baryumsulfats, sondern in den chemischen Vorgängen, bei denen es entsteht, zu suchen sind. Die Entdeckung und die Beseitigung dieser Fehlerquellen ist der Zweck dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Ohne die Genauigkeit der verschiedenen Methoden zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure zu prüfen, habe ich bei den folgenden Untersuchungen in der Weise gearbeitet, dass ein genau abgemessenes Volum einer Schwefelsäurelösung mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt und die kochende Lösung unter beständigem Rühren mit einer möglichst heissen²⁾, 10%igen Baryumchloridlösung gefällt wurde. Das Baryumchlorid wurde tropfenweise aus einer Bürette oder einem Scheidetrichter zugesetzt, und zwar so, dass die Fällung ungefähr 10 Minuten dauerte. Der Niederschlag wurde nach einigen

¹⁾ Diese Ztschrft. 56, 227 (1917).

²⁾ Zahlreiche Vorversuche haben mir gezeigt, dass die Struktur des Niederschlags am geeignetsten ist, wenn die Fällung aus möglichst heissen Lösungen geschieht. Der unter 100° erhaltene Niederschlag ist gewöhnlich feinkörnig und geht durch das Filter. Für die Struktur des Niederschlags ist auch die Anwesenheit von Salzsäure von grosser Bedeutung. In ihrer Gegenwart ist der Niederschlag grobkörniger. Auch in Gegenwart von Kaliumchlorid, Ferrichlorid, Aluminiumchlorid usw. werden bessere Niederschläge von Baryumsulfat erhalten.

Stunden filtriert und mit heissem Wasser gewaschen. Nachdem der Niederschlag im Luftbad getrocknet war, wurde er vom Filter sorgfältig getrennt, in einem gewogenen Tiegel ungefähr 15 Minuten schwach geglüht und sein Gewicht ermittelt. Das Filter wurde in einem zweiten Tiegel verascht und beide, um die Oxydation des etwa reduzierten Baryumsulfats zu bewirken, ungefähr 15 Minuten im schräggestellten Tiegel schwach geglüht¹⁾ und dann gewogen.

Die Konzentration der für die folgenden Untersuchungen angewandten Schwefelsäure habe ich auch titrimetrisch mit mehrfach umkristallisiertem Natriumbikarbonat, bezw. Natriumkarbonat festgestellt. Fünf Bestimmungen ergaben, dass die Menge der vorhandenen Schwefelsäure in 30 *ccm* Lösung **0,8805 g** Baryumsulfat entsprach.

1. Fällung von Schwefelsäure mit verschiedenen Mengen Baryumchlorid.

Um die Frage zu erforschen, ob die Menge des Fällungsmittels die gewichtsanalytischen Resultate beeinflusst, habe ich eine und dieselbe Menge Schwefelsäure bei sonst gleichen Bedingungen mit verschiedenen Mengen Baryumchlorid gefällt.

Tabelle 1.

Nr.	Angewandt			Gefunden
	H ₂ SO ₄	H ₂ O	BaCl ₂ 10 ⁰ / ₀ ig	BaSO ₄
	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>
1	30	200	20	0,8816
2	30	200	30	0,8810
3	30	200	40	0,8830
4	30	200	60	0,8823
5	30	500	30	0,8793
6	30	500	60	0,8790
7	30	500	90	0,8805

¹⁾ Durch neuere Untersuchungen habe ich gefunden, dass man anstatt den Niederschlag und das Filter in zwei getrennten Tiegeeln zu wiegen, auch nur einen Tiegel anzuwenden braucht, wenn die Substanz erst dann zu der Filterasche zugesetzt wird, nachdem diese wenigstens 5 Minuten schwach geglüht war.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass bei gleichen Konzentrationen der Schwefelsäurelösungen die Menge des Baryumchlorids ohne Einfluss auf die Resultate ist. Sind aber die Lösungen in bezug auf den Gehalt an Schwefelsäure verschieden, so unterscheiden sich auch die Zahlen für das Baryumsulfat. Dieser Unterschied kann der Löslichkeit des Baryumsulfats nicht zugeschrieben werden, da es in Gegenwart von Baryumchlorid praktisch unlöslich ist.

2. Fällung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid bei Gegenwart von Salzsäure.

Wie erwähnt, erhält man bei Gegenwart von Salzsäure geeignetere Niederschläge von Baryumsulfat. Meine Versuche haben aber gezeigt, dass, wenn die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von grossen Mengen Salzsäure ausgeführt wird, das gefällte Baryumsulfat stark an den Wänden des Becherglases haftet und so das Auswaschen des Niederschlags erschwert wird.

Um den Einfluss der Salzsäure und der Verdünnung bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure zu erforschen, führte ich folgende Versuche aus:

Tabelle 2.

Nr.	Angewandt				Gefunden
	H ₂ SO ₄	H ₂ O	6 n-HCl	BaCl ₂ 10%ig	BaSO ₄
	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	800	10	30	0,8798
2	30	800	20	30	0,8801
3	30	600	15	30	0,8793
4	30	600	50	30	0,8806
5	30	400	15	30	0,8799
6	30	400	20	30	0,8800
7	30	200	1	30	0,8826
8	30	200	10	30	0,8807
9	30	200	20	30	0,8835
10	30	200	40	30	0,8839
11	30	100	10	30	0,8810
12	30	100	20	30	0,8836
13	30	100	40	30	0,8810
14	30	100	80	30	0,8870
15	30	—	100	30	0,8909

Es folgt aus dieser Tabelle: 1. Wenn die Menge an Salzsäure nicht sehr gross ist, so hängen die Ergebnisse in bezug auf das Baryumsulfat von der Verdünnung der Schwefelsäure ab. Sie nehmen nämlich mit stärkerer Verdünnung ab und werden schliesslich konstant unabhängig von der Verdünnung und von der Menge der vorhandenen Salzsäure. 2. Wenn die Menge der Salzsäure sehr gross ist (siehe Versuche 13, 14 und 15), so sind die Zahlen für das Baryumsulfat ungewöhnlich hoch.

Die letzte Tatsache ist überraschend. Man müsste eher erwarten, dass bei Gegenwart von grossen Mengen Salzsäure die Menge des Baryumsulfats kleiner wird, da es in Salzsäure bedeutend löslicher ist als in reinem Wasser. Wenn nun auch die lösende Wirkung der Salzsäure durch den Überschuss an Baryumchlorid beseitigt werden kann, so bleibt doch die Ursache, welche höhere Resultate unter diesen Bedingungen bewirkt, unverständlich. Die folgenden Versuche sollen zur Aufklärung dieses unerwarteten Verhaltens dienen, ich führte sie so aus, dass zu einer bestimmten Menge 10% iger Baryumchloridlösung bestimmte Mengen Salzsäure zugesetzt wurden und dass mit diesem Gemisch die Lösung von Schwefelsäure gefällt wurde.

Tabelle 3.

Nr.	Angewandt						Gefunden
	H ₂ SO ₄	H ₂ O	6 n-HCl	BaCl ₂ 10% iger	6 n-HCl	H ₂ O	BaSO ₄
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	100	—	30	20	—	0,8820
2	30	200	—	30	20	—	0,8806
3	30	100	—	30	40	—	0,8798
4	30	200	—	30	40	—	0,8790
5	30	100	25	30	25	—	0,8875
6	30	100	50	30	50	—	0,8880
7	30	100	100	30	100	—	0,8919
8	30	100	—	30	10	100	0,8800
9	30	100	—	30	10	200	0,8790
10	30	100	—	30	10	300	0,8806

Bemerkung. Die Substanzen, welche links von der doppelten Linie stehen, befinden sich in der zu fällenden Lösung, und diejenigen, welche rechts von der doppelten Linie stehen, in dem Fällungsmittel.

Auch bei diesen Versuchsbedingungen sind die Werte für das Baryumsulfat sehr hoch, sobald die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von grossen Mengen Salzsäure geschieht (siehe Versuche 5, 6, 7). Ist die Menge der Salzsäure nicht zu gross, dann sind die Resultate gut. Die Versuche 8, 9 und 10 zeigen noch, dass man, wenn die Baryumchloridlösung verdünnter ist, Resultate erhält, welche denjenigen gleich sind, die man bekommt, wenn eine stark verdünnte Lösung von Schwefelsäure mit 10%iger Baryumchloridlösung gefällt wird (siehe Versuche 5, 6, 7 aus Tab. 1 und Versuche 1—6 aus Tab. 2).

3. Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure.

Nachdem der Einfluss der Salzsäure auf die Fällung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid untersucht worden war, war es von Interesse, zu erforschen, wie sich in dieser Beziehung die Salpetersäure verhalten würde.

Tabelle 4.

Nr.	Angewandt				Gefunden
	H ₂ SO ₄	H ₂ O	2,7n-HNO ₃	BaCl ₂ 10%ig	BaSO ₄
	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	100	30	10	0,8913
2	30	100	30	25	0,8934
3	30	100	30	50	0,8987
4	30	100	30	100	0,8982

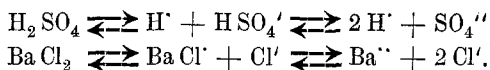
Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass, wenn Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure gefällt wird, die Zahlen für das Baryumsulfat hoch sind, und zwar bedeutend höher, als diejenigen, welche bei Gegenwart von viel mehr Salzsäure erhalten werden. Diese Tatsache war um so unerwarteter, als die Löslichkeit des Baryumsulfats in Salpetersäure viel grösser ist als in Salzsäure.

Aus den vorstehenden Versuchen möchte ich zusammenfassend den Schluss ziehen, dass die Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat unter streng begrenzten Bedingungen ausgeführt werden muss, damit der Vorgang $\text{Ba}^{++} + \text{SO}_4^{--} = \text{BaSO}_4$ vollständig verlaufen kann. Diese

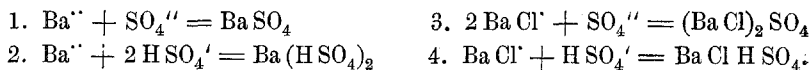
Bedingungen sind: 1. Die Schwefelsäurelösung muss sehr verdünnt sein. 2. Die Lösung darf nur dann nicht sehr verdünnt sein, wenn die Lösung von Baryumchlorid sehr verdünnt ist. 3. Bei Gegenwart von grossen Mengen Salzsäure oder Salpetersäure erhält man zu hohe Resultate. Zur Vermeidung der Fehler, welche dadurch entstehen, muss entweder die Säure entsprechend verdünnt werden, oder der Überschuss an Salz- und Salpetersäure muss durch Verdampfen verjagt werden.

Wenn man die Eigenschaften des Baryumsulfats in Betracht zieht, so ist für die Erklärung der bisher festgestellten Tatsache nur eine Annahme möglich, nämlich, dass der chemische Vorgang, durch welchen das Baryumsulfat aus Schwefelsäure und Baryumchlorid entsteht, nicht immer glatt nach der Gleichung $\text{Ba}'' + \text{SO}_4'' = \text{BaSO}_4$ verläuft, sondern auch von sekundären chemischen Vorgängen begleitet wird. Diese Vorgänge werden nicht von dem schon gebildeten Baryumsulfat bedingt, sondern sie sind in den Eigenschaften der Substanzen zu suchen, durch deren Wirkung aufeinander das Baryumsulfat entsteht.

Die elektrolytische Dissoziation der Schwefelsäure und des Baryumchlorids verläuft nach den Gleichungen:



Folglich können beim Zusammenbringen der Lösungen beider Stoffe folgende chemische Vorgänge verlaufen:

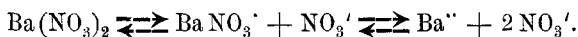


Es ist klar, dass von den letzten drei hypothetischen Verbindungen diejenigen entstehen werden, welche schwer löslich sind. Wenn man auch annehmen könnte, dass beim Fällen von Schwefelsäure mit Baryumchlorid alle vier Verbindungen entstehen und sich in dem Niederschlag befinden, so ist doch klar, dass bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat nur die Verbindungen BaSO_4 und $(\text{BaCl})_2\text{SO}_4$ in dem Endprodukt bleiben können, da die Verbindungen $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ und BaClHSO_4 beim Glühen unter Bildung von BaSO_4 zerfallen werden. Das Vorhandensein der Verbindung $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ im Niederschlag wird niedrigere Resultate bei der quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure zur Folge haben. Die Tatsache, dass bei der Fällung von freier Schwefelsäure mit Baryumchlorid solche Fehler nicht beobachtet werden, zeigt, dass unter diesen Bedingungen diese Verbindung

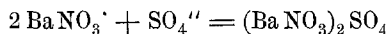
nicht entsteht. Das Vorhandensein der Verbindung BaClHSO_4 kann bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure keinen Einfluss auf die Resultate haben. Viel wichtiger für die Analyse ist die Verbindung $(\text{BaCl})_2\text{SO}_4$. Es ist klar, dass ihr Entstehen positive Fehler bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure hervorrufen wird. Hierauf ist die Tatsache zurückzuführen, dass, wenn die Fällung aus nicht sehr verdünnten Lösungen von Baryumchlorid ausgeführt wird, die analytischen Resultate zu hoch ausfallen.

Diese Annahme wird durch folgende Tatsachen wahrscheinlicher gemacht. Wir haben gesehen, dass, wenn die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von viel Salzsäure erfolgt, man viel mehr Baryumsulfat erhält, als es der Schwefelsäure in der Lösung entspricht. Das ist unzweifelhaft der Tatsache zuzuschreiben, dass die Gegenwart von grossen Mengen Salzsäure die Reaktion nach der Gleichung 3 begünstigt. Dies wird leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die Gegenwart von Salzsäure die elektrolytische Dissoziation des Baryumchlorids verhindert.

Einen anderen Beweis für die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung stellen die Resultate dar, welche bei Gegenwart von Salpetersäure erhalten werden. Wir haben gesehen, dass bei Gegenwart von verhältnismässig wenig Salpetersäure die Resultate für die Schwefelsäure bedeutend höher ausfallen, als bei Gegenwart von viel mehr Salzsäure. Berücksichtigt man, dass das Baryumnitrat schwächer ionisiert wird, als das Baryumchlorid, so wird diese Tatsache leicht erklärlich. In einer Lösung, welche gleichzeitig Baryumchlorid und Salpetersäure enthält, entsteht Baryumnitrat, welches nach folgender Gleichung ionisiert wird:



Infolge der schwachen elektrolytischen Dissoziation wird die Konzentration der Kationen BaNO_3^+ grösser sein, und die Reaktion



wird sich in grösserer Masse vollziehen.

Die Tatsache, dass die Gegenwart von Salpetersäure grössere positive Fehler hervorruft, als die Gegenwart von Salzsäure, wird besser erklärt, wenn man noch annimmt, dass die Verbindung $(\text{BaNO}_3)_2\text{SO}_4$ schwerer löslich ist, als die Verbindung $(\text{BaCl})_2\text{SO}_4$. Diese Annahme wird wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, dass auch Baryumnitrat bedeutend schwerer löslich als Baryumchlorid ist.

Die obige Darlegung der Vorgänge, welche bei der Fällung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid verlaufen, erklärt uns leicht, warum der Niederschlag von Baryumsulfat Chlor enthält. Hieraus folgt auch, dass, wenn die Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure gefällt wird, der Niederschlag letztere enthalten muss. Qualitative Versuche haben tatsächlich gezeigt, dass ein solcher Niederschlag, nach sorgfältigem Waschen und darauffolgendem Glühen, mit Diphenylamin das Vorhandensein der Salpetersäure und mit Phenolphthalein das von Baryumhydrat anzeigt. Es folgt daraus, dass der Niederschlag die Verbindung $(\text{BaNO}_3)_2\text{SO}_4$ enthält, welche beim Glühen teilweise zerfällt und in Baryumoxyd übergeht. Zuletzt folgt noch aus dem Gesagten, dass auch bei Gegenwart von Salpetersäure die Fällung der Schwefelsäure quantitativ erfolgen muss, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, oder mit anderen Worten, wenn die Ionen BaNO_3 nicht bestehen können. Wir werden sehen, dass auch diese Schlussfolgerung durch die Versuche bestätigt wird.

4. Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumionen.

Eine grosse Anzahl der vorgeschlagenen Methoden zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure bezweckt, solche Versuchsbedingungen zu schaffen, dass die Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Kaliumsalzen glatt in Baryumsulfat übergeführt werden kann.

Um den Einfluss von Kaliumchlorid und Kaliumnitrat auf die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Baryumchlorid zu ermitteln, setzte ich zu einem bestimmten Volumen von Schwefelsäure eine bestimmte Menge Kaliumsalz, verdünnte die Lösung mit Wasser und fällte mit Baryumchlorid. Zur Erforschung der Reaktion zwischen Kaliumsulfat und Baryumchlorid allein neutralisierte ich eine bestimmte Menge Schwefelsäure mit Kalilauge unter Anwendung eines Indikators, verdünnte die Lösung und fällte mit Baryumchlorid. Die Fällung selbst, das Waschen des Niederschlags usw. führte ich wie bei den vorstehenden Versuchen aus.

Tabelle 5.

Nr.	Angewandt					Gefunden
	H_2SO_4 ccm	H_2O ccm	n-KCl ccm	n-KNO ₃ ccm	BaCl_2 10%ig ccm	BaSO_4 g
1	30	100	5	—	30	0,8770
2	30	100	25	—	30	0,8730
3	30	100	50	—	30	0,8700
4	30	100	—	5	30	0,8940
5	30	100	—	25	30	0,9036
6	30	100	—	50	30	0,9133

Es folgt aus diesen Versuchen: 1. dass bei Gegenwart von Kaliumchlorid die Menge des Baryumsulfats kleiner ist, als es der Schwefelsäure entspricht; 2. dass bei Gegenwart von Kaliumnitrat die Zahlen für das Baryumsulfat bedeutend höher sind, als es der Schwefelsäure entspricht, und 3. dass der Einfluss dieser Kaliumsalze abhängt von ihrer Konzentration in der Lösung der Schwefelsäure.

In der folgenden Tabelle sind Versuche aufgeführt, bei welchen die Fällung einerseits aus Lösungen ausgeführt ist, welche Kaliumsulfat und Salzsäure und andererseits aus Lösungen, welche gleichzeitig Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und Salzsäure enthalten.

Tabelle 6.

Nr.	Angewandt					Gefunden
	K ₂ SO ₄	H ₂ O	6n-HCl	n-KCl	Ba Cl ₂ 10%ig	BaSO ₄
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	100	—	—	30	0,8728
2	30	100	10	—	30	0,8730
3	30	200	10	—	30	0,8748
4	30	100	20	—	30	0,8757
5	30	200	20	—	30	0,8767
6	30	100	30	—	30	0,8758
7	30	100	40	—	30	0,8778
8	30	—	100	—	30	0,9019
9	30	100	10	—	30	0,8742
10	30	100	10	10	30	0,8719
11	30	100	10	30	30	0,8740
12	30	100	10	50	30	0,8707

Man sieht aus dieser Tabelle: 1. dass beim Fällen von Kaliumsulfat ebenso niedrige Zahlen für das Baryumsulfat erhalten werden, wie beim Fällen von Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumchlorid; 2. dass bei Gegenwart von Salzsäure die Menge des Baryumsulfats zunimmt, und dass, wenn die Menge der Salzsäure sehr erheblich ist, die Resultate ebenso hoch sind, wie beim Fällen von freier Schwefelsäure bei Gegenwart von viel Salzsäure;

3. dass die Gegenwart von Kaliumchlorid auch in einer Lösung von Kaliumsulfat niedrigere Werte für das Baryumsulfat bedingt, gleichgültig ob die Lösung noch Salzsäure enthält oder nicht.

Zur Erklärung der Tatsachen, welche beim Fällen von Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumsalzen beobachtet werden, sind die Versuche der Tabelle 7 ausgeführt.

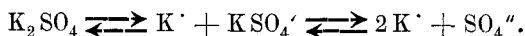
Tabelle 7.

Nr.	Angewandt							Gefunden
	K ₂ SO ₄	H ₂ O	6n-HCl	n-KCl	2.7n-HNO ₃	n-KNO ₃	Ba Cl ₂ 10%/ig	Ba SO ₄
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	500	—	—	—	—	30	0,8780
2	30	500	5	—	—	—	30	0,8799
3	30	500	50	—	—	—	30	0,8781
4	30	300	15	—	—	—	30	0,8799
5	30	400	15	—	—	—	30	0,8810
6	30	400	30	—	—	—	30	0,8803
7	30	600	30	—	—	—	30	0,8789
8	30	800	10	—	—	—	30	0,8793
9	30	500	15	—	—	—	15	0,8800
10	30	500	15	—	—	—	45	0,8790
11	30	500	15	—	—	—	80	0,8795
12	30	500	—	25	—	—	30	0,8791
13	30	500	—	100	—	—	30	0,8692
14	30	500	—	—	10	—	30	0,8926
15	30	500	—	—	50	—	30	0,8946
16	30	500	10	—	10	—	30	0,8936
17	30	500	—	—	—	10	30	0,8870
18	30	500	—	—	—	20	30	0,8940

Die Ergebnisse dieser Versuche, verglichen mit den Versuchen aus den Tabellen 1 und 6, zeigen: 1. dass mit der Abnahme der Konzentration des Kaliumsulfats die Menge des Baryumsulfats zunimmt und zu einem Maximum strebt, welches fast dieselbe Grösse hat, wie es für das Baryumsulfat erhalten wird, wenn freie Schwefelsäure aus verdünnten Lösungen gefällt wird; 2. dass, wenn zu den stark verdünnten Lösungen von Kaliumsulfat noch

Salzsäure zugesetzt wird, man für das Baryumsulfat Zahlen erhält, welche der vorhandenen Schwefelsäure genau entsprechen. Dabei üben die bei diesen Versuchen angewandten Mengen Salzsäure keinen Einfluss auf die analytischen Resultate aus, wenn freie H_2SO_4 gefällt wird (Tab. 2); 3. dass die Menge des Fällungsmittels auch ohne Bedeutung auf die Resultate ist; 4. dass, wenn Kaliumsulfat bei Gegenwart von viel Kaliumchlorid gefällt wird, die Resultate niedrig sind; geschieht dagegen die Fällung bei Gegenwart von Salpetersäure oder Kaliumnitrat, so sind die Resultate sehr hoch, auch wenn die Lösung von Kaliumsulfat sehr verdünnt ist.

Diese Resultate werden folgendermaßen erklärt. Als tertiärer Elektrolyt wird das Kaliumsulfat nach der Gleichung ionisiert:



Die möglichen Produkte der Reaktion zwischen Lösungen von Kaliumsulfat und Baryumchlorid werden also in diesem Fall die folgenden sein:

1. BaSO_4 ; 2. $\text{Ba}(\text{KSO}_4)_2$; 3. $(\text{BaCl})_2\text{SO}_4$ und 4. BaClKSO_4 .

Durch die Entstehung dieser Verbindungen werden die Resultate der Analyse natürlich beeinflusst. Die Verbindung $\text{Ba}(\text{KSO}_4)_2$ wird negative Fehler und die Verbindungen $(\text{BaCl})_2\text{SO}_4$ und BaClKSO_4 werden positive Fehler hervorrufen. Es ist klar, dass die beiden Einflüsse sich kompensieren können. Die Tatsache, dass beim Fällen von Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumchlorid niedrigere Resultate erhalten werden, zeigt, dass unter diesen Bedingungen die Verbindung $\text{Ba}(\text{KSO}_4)_2$ überwiegt. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass beim Fällen von Kaliumsulfat mit Baryumchlorid ebenso niedrige Resultate entstehen. Andererseits zeigt die Tatsache, dass bei stark verdünnten Lösungen, sei es von freier Schwefelsäure oder von Kaliumsulfat, die Resultate der Gewichtsanalyse fast der Theorie entsprechen, dass unter diesen Bedingungen die elektrolytische Dissoziation von Schwefelsäure Kaliumsulfat und Baryumchlorid vollständig ist, und demzufolge entsteht nur Baryumsulfat. Was die Resultate anbetrifft, welche beim Fällen von Kaliumsulfat, bezw. Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure, Kaliumnitrat oder von viel Salzsäure erhalten werden, so ist hierüber oben Näheres gesagt.

Wir haben gesehen, dass beim Fällen von freier Schwefelsäure oder Kaliumsulfat bei Gegenwart von Salpetersäure oder Kaliumnitrat

die Zahlen für das Baryumsulfat höher sind, als es der Schwefelsäure in der Lösung entspricht. Das wird durch die Bildung der Verbindung $(\text{BaNO}_3)_2\text{SO}_4$ erklärt. Wenn diese Erklärung richtig ist, so müsste man erwarten, dass diese Verbindung nicht entsteht, wenn die Lösungen, in welchen die Schwefelsäure gefällt werden soll, sehr verdünnt sind. Denn trotzdem das Baryumnitrat verhältnismässig schwach ionisiert wird, ist es immerhin ein guter Leiter. Um diese Annahme zu prüfen, habe ich die Versuche der Tabelle 8 ausgeführt. 30 *ccm* Schwefelsäure neutralisierte ich genau mit Kaliumhydroxyd, verdünnte die Lösung mit 500 *ccm* Wasser und setzte bestimmte Mengen Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu. Andererseits verdünnte ich 20 *ccm* 10%ige Baryumchloridlösung mit Wasser und fällte die siedende Lösung des Sulfats durch tropfenweise Zuführung der Lösung des Baryumchlorids.

Tabelle 8.

Nr.	Angewandt						Gefunden	
	K_2SO_4	H_2O	6 n-HCl	n-HNO ₃	2 n-KNO ₃	$\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 10%ig	BaSO_4	
	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>	
1	30	500	—	—	5	25	250	0,8838
2	30	500	—	—	1	20	400	0,8775
3	30	500	—	—	5	20	400	0,8769
4	30	500	—	—	10	20	400	0,8783
5	30	500	—	—	20	20	400	0,8816
6	30	500	5	25	—	20	400	0,8770
7	30	500	5	10	—	20	400	0,8790

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass in der Tat, wenn die Lösungen von Kaliumsulfat und Baryumchlorid stark verdünnt sind, die Überführung des Kaliumsulfats in Baryumsulfat auch bei Gegenwart von Salpetersäure oder Kaliumnitrat quantitativ erfolgt. Man erhält sogar bei diesen Versuchsbedingungen etwas niedrigere Zahlen für das Baryumsulfat. Das ist wahrscheinlich auf die grössere Löslichkeit des Baryumsulfats unter diesen Verhältnissen zurückzuführen.

Die bisher angeführten Versuche zeigen also, dass die Fällung von Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Kaliumsalzen quantitativ verläuft, wenn unter bestimmten Bedingungen gearbeitet wird. Die wesentlichsten

derselben sind: 1. die zu fällende Lösung muss stark verdünnt sein und 2. sie muss Salzsäure enthalten. Die Gegenwart von sehr grossen Mengen Salzsäure oder richtiger Chlorionen bedingt höhere Resultate, infolgedessen muss bei der Fällung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid ein sehr grosser Überschuss an Salzsäure vermieden werden. Auch die Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure oder von Nitraten, muss in der Praxis vermieden werden. Man kann sich zwar auch in diesem Falle durch starkes Verdünnen der Lösungen helfen, aber in diesem Falle entstehen andere Fehler, welche durch die Löslichkeit des Baryumsulfats hervorgerufen werden.

5. Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Natrium- und Ammoniumsalzen.

Tabelle 9.

Nr.	Angewandt					Gefunden
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O	6 n-HCl	n-NH ₄ Cl	Ba Cl_2 10 ⁰ / ₆ ig	Ba SO_4
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	100	5	—	30	0,8835
2	30	250	5	—	30	0,8819
3	30	400	5	—	30	0,8797
4	30	400	5	—	30	0,8800
5	30	500	5	—	30	0,8780
6	30	500	5	—	30	0,8775
7	30	800	10	5	30	0,8790
8	30	800	20	20	30	0,8805

	Na_2SO_4	H_2O	6 n-HCl	n-NaCl	Ba Cl_2 10 ⁰ / ₆ ig	Ba SO_4
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
9	30	100	5	—	30	0,8831
10	30	250	5	—	30	0,8798
11	30	500	5	25	30	0,8802
12	30	500	5	50	30	0,8797
13	30	600	5	—	30	0,8790

Diese Versuche sind auf dieselbe Weise ausgeführt wie die Versuche der Tabellen 6 und 7. Man sieht aus dieser Tabelle, dass, wenn die Fällung aus verdünnten Lösungen geschieht, es gleich ist, ob freie Schwefelsäure oder eine Lösung von Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat und Natriumchlorid oder Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid gefällt wird.

Diese Tatsache scheint unerwartet. Nach der oben beschriebenen Auffassung des Fällungsvorgangs müsste man auch in diesem Fall die Bildung der Verbindungen $\text{Ba}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$ und $\text{Ba}(\text{NaSO}_4)_2$ erwarten, welche negative Fehler hervorrufen würden. Die Tatsache, dass unter den Verhältnissen, bei welchen meine Versuche ausgeführt sind, die analytischen Resultate nicht niedrig sind, zeigt, dass der Niederschlag diese Verbindungen nicht enthält. Das ist leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass diese Verbindungen, im Gegensatz zu der entsprechenden Kaliumverbindung, in Wasser leicht löslich sind.¹⁾

6. Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Magnesiumchlorid und Zinkchlorid.

Theoretisch und praktisch war es von Interesse, den Einfluss von Magnesium- und Zinkionen auf die Fällung von Schwefelsäure aus Baryumsulfat zu untersuchen. Nach den Angaben in der Literatur bedingt die Gegenwart von Magnesium-²⁾ und Zinkchlorid³⁾ niedrige Resultate bei der Bestimmung der Schwefelsäure.

¹⁾ Die Resultate, welche ich beim Füllen von Schwefelsäure bei Gegenwart von Natriumchlorid und Ammoniumchlorid erhalten habe, stimmen nicht überein mit den Angaben von Hintz und Weber (l. c.), nach welchen unter diesen Bedingungen beim langsamen Füllen die Resultate zu niedrig ausfallen. Dieser Umstand ist wahrscheinlich den verschiedenen Versuchsbedingungen zuzuschreiben. Neuere Versuche, die ich später veröffentlichen werde, haben mir tatsächlich gezeigt, dass, wenn Schwefelsäure bei Gegenwart von viel Natriumchlorid oder Ammoniumchlorid mit Baryumchlorid langsam gefällt wird, die Resultate zu niedrig sind. Hieraus folgt, dass bei Gegenwart von viel Natriumchlorid oder Ammoniumchlorid die Bedingungen zur Bildung der Verbindungen $\text{Ba}(\text{NaSO}_4)_2$ und $\text{Ba}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$ günstiger sind. Das steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

²⁾ M. J. van't Kruijs, diese Ztschrft. **49**, 393, (1910).

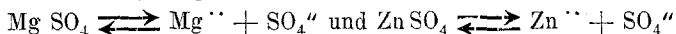
³⁾ A. Thiel, Ztschrft. f. anorg. Chemie **36**, 84, (1903).

Tabelle 10.

Nr.	Angewandt						Gefunden
	H ₂ SO ₄	H ₂ O	6 n-HCl	n-Mg Cl ₂	n-Zn Cl ₂	Ba Cl ₂ 10%ig	
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	
1	30	100	5	20	—	30	0,8837
2	30	250	5	20	—	30	0,8797
3	30	500	5	40	—	30	0,8799
4	30	500	5	80	—	30	0,8807
5	30	600	5	100	—	30	0,8790
6	30	100	5	—	10	30	0,8854
7	30	250	5	—	10	30	0,8833
8	30	500	5	—	25	30	0,8800
9	30	500	5	—	50	30	0,8810
10	30	600	5	—	100	30	0,8798

Es folgt aus diesen Versuchen, dass, wenn die Fällung der Schwefelsäure aus verdünnten, Salzsäure enthaltenden Lösungen geschieht, die Gegenwart von Magnesium- oder Zinkchlorid keinen Einfluss auf die analytischen Resultate ausübt. Sind die Lösungen nicht genügend verdünnt, so sind die analytischen Resultate etwas zu hoch.

In theoretischer Hinsicht sind diese Resultate aus folgendem Grunde von Interesse. Die Kationen, deren Einfluss bisher untersucht worden ist, waren einwertig und ihre Sulfate — tertiäre Elektrolyte. Die Kationen des Zinks und des Magnesiums sind zweiwertig und ihre Sulfate — binäre Elektrolyte. Ihre elektrolytische Dissoziation kann nur nach den Gleichungen



verlaufen. In diesem Falle sind also die Bedingungen zur Bildung von so verschiedenartigen Verbindungen, wie z. B. das beim Kaliumsulfat der Fall war, nicht vorhanden. Der glatte Verlauf der Reaktion, welche bei Gegenwart von Magnesium- und Zinkchlorid zur Bildung von Baryumsulfat führt, konnte also vorausgesehen werden. Theoretisch sind auch bei Gegenwart von Kuprisalzen, Ferrosalzen, Kobaltosalzen usw. solche sekundären Fällungs-Vorgänge, welche negative Fehler bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure hervorrufen können, nicht möglich.

7. Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferrichlorid, Chromchlorid oder Aluminiumchlorid.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferrichlorid ist einer von den gewöhnlichsten Fällen in der analytischen Praxis; trotzdem bietet sie grosse Schwierigkeiten. Beim Fällen von Schwefelsäure mit Baryumchlorid bei Gegenwart von Ferrichlorid, erhält man stets eisenhaltiges Baryumsulfat, und dennoch sind die Fehler der Analyse nicht positiv, sondern negativ. Zur Vermeidung dieses Übelstands sind, wie erwähnt, verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden.

Zur gründlicheren Erforschung der Reaktion, welche beim Fällen von Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferrichlorid verläuft, führte ich systematische Versuche aus, welche folgende Resultate ergaben.

Tabelle 11.

Nr.	Angewandt						Gefunden
	H ₂ SO ₄	H ₂ O	2,75 n- FeCl ₃ (HCl)	6 n-HCl	2,7 n- HNO ₃	BaCl ₂ 100/0ig	BaSO ₄
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	300	1	5	—	25	0,8655
2	30	300	5	5	—	25	0,8533
3	30	400	5	10	—	25	0,8758
4	30	400	10	10	—	25	0,8737
5	30	500	1	5	—	25	0,8722
6	30	500	5	15	—	25	0,8719
7	30	800	5	10	—	25	0,8780
8	30	800	10	10	—	25	0,8763
9	30	500	5	15	—	25	0,8792
10	30	500	5	30	—	25	0,8799
11	30	500	5	40	—	25	0,8801
12	30	500	10	25	—	25	0,8780
13	30	500	20	25	—	25	0,8772
14	30	500	10	—	10	25	0,8863
15	30	500	5	—	10	25	0,8903

Bemerkung. Die Lösung von Ferrichlorid war normal auch in bezug auf Salzsäure.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen: 1. dass in der Tat, wenn die Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferrichlorid

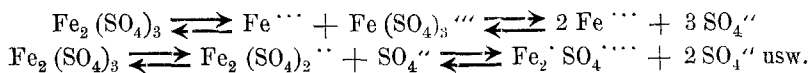
als Baryumsulfat gefällt wird, die analytischen Resultate sehr niedrig sind, auch wenn die Fällung aus ziemlich verdünnten Lösungen geschieht. Die Fehler betragen bei manchen Versuchen über 3% und hängen von der Menge des Ferrichlorids ab.

2. Geschieht die Fällung der Schwefelsäure aus verdünnten Lösungen, so werden die Verluste bedeutend kleiner, und, wenn die verdünnte Lösung ausserdem noch stark mit Salzsäure angesäuert ist, erhält man auch bei Gegenwart von Ferrichlorid gute analytische Resultate.

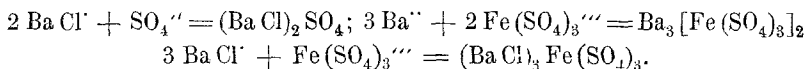
3. Wenn die zu fällende Lösung gleichzeitig Ferrichlorid und Salpetersäure enthält, bekommt man zu hohe Resultate. Unter diesen Umständen werden also die negativen Fehler, welche durch die Anwesenheit von Ferrichlorid hervorgerufen werden, durch die positiven Fehler, welche die Salpetersäure bewirkt, kompensiert.

Die Farbe des Baryumsulfats, welches unter gewöhnlichen Bedingungen bei Gegenwart von Ferrichlorid entsteht, ist vor dem Glühen zitronengelb und nach dem Glühen — orange. Die Stärke dieser Farben ist grösser, wenn die Fällung aus schwach verdünnten und schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösungen ausgeführt worden ist. Ist die zu fällende Lösung stark verdünnt und noch stark salzsäurehaltig, so ist das Baryumsulfat vor dem Glühen ganz weiss und nach dem Glühen entweder ganz weiss oder sehr schwach gefärbt.

Die Erklärung für diese Tatsachen ist folgende. Bei Zusatz von Ferrichlorid zu der Lösung von Schwefelsäure verläuft die Gleichgewichtsreaktion $2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{HCl}$. Das entstandene Ferrisulfat, als pentärer Elektrolyt, kann nach den Gleichungen

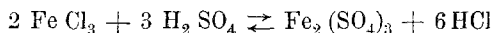


elektrolytisch dissoziieren. In diesem Falle können also sehr verschiedene Ionen entstehen und folglich auch verschiedene Reaktionen verlaufen. Von den Ionen, welche bei der elektrolytischen Dissoziation des Ferrisulfats möglich sind, sind für uns nur diejenigen Anionen von Interesse, welche mit den Kationen der Baryumchloridlösung schwer lösliche Verbindungen bilden können. Ausser dem Anion SO_4^{\cdots} kommt hier nur noch das Anion $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{\cdots}$ in Betracht. Beim Fällern von Ferrisulfat mit Baryumchlorid können also ausser dem Hauptvorgang $\text{Ba}^{\cdots} + \text{SO}_4^{\cdots} = \text{BaSO}_4$, noch folgende sekundäre Vorgänge verlaufen:



Von diesen sekundären Verbindungen kann nur die Verbindung $\text{Ba}_3 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]_2$ negative Fehler hervorrufen; die anderen zwei Verbindungen werden, wenn sie entstehen, positive Fehler bewirken. Die Tatsache, dass beim Fällen von Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferrichlorid die Fehler negativ sind, zeigt, dass unter diesen Bedingungen das sekundäre Produkt $\text{Ba}_3 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]_2$ überwiegt.

Diese Auffassung des Fällungsvorganges erklärt uns nicht nur, warum das Baryumsulfat, welches bei Gegenwart von Ferrichlorid entsteht, eisenhaltig ist, sondern auch, warum in diesem Falle die negativen Fehler so gross sind. Ich habe keine direkten Beweise für die Bildung der Verbindung $\text{Ba}_3 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]_2$, aber dass der Fällungsvorgang zu ihrer Bildung führt, wird einerseits durch die schon früher angeführten Tatsachen und Erklärungen, andererseits noch durch die in Tabelle 11 angeführten Ergebnisse wahrscheinlich gemacht. Man sieht aus dieser Tabelle, dass bei Gegenwart einer gleichen Menge von Ferrichlorid und Salzsäure die Menge des Baryumsulfats von der Konzentration der Lösung abhängt. Sie ist grösser bei verdünnteren Lösungen und kleiner bei konzentrierteren. Das kann nicht anders erklärt werden als so, dass in verhältnismässig konzentrierten Lösungen die Ionisation des Ferrisulfats unvollständig verläuft, und infolgedessen ist die Möglichkeit zur Entstehung der sekundären Verbindungen gegeben. In stark verdünnten Lösungen ist dagegen die elektrolytische Dissoziation vollständiger und infolgedessen können die sekundären Reaktionen nicht in so hohem Maße eintreten. Enthält die stark verdünnte Lösung noch viel Salzsäure, so entspricht die Menge des Baryumsulfats dem wahren Schwefelsäuregehalt der Lösung, und der Niederschlag ist nicht eisenhaltig. Die Wirkung der Salzsäure besteht unzweifelhaft darin, dass bei ihrer Gegenwart die Reaktion:



praktisch nicht verlaufen kann, und folglich ist keine Möglichkeit für die Bildung von eisenhaltigen sekundären Verbindungen vorhanden.

Es folgt aus allem dem, dass die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Ferrichlorid zu guten Resultaten führt, wenn die Fällung mit Baryumchlorid unter Einhaltung bestimmter Bedingungen ausgeführt wird.

Um den Fällungsvorgang bei Gegenwart von Aluminium (Al^{+++}) und Chrom (Cr^{+++}) zu untersuchen, habe ich mir Lösungen von sublimiertem Aluminiumchlorid und Chromchlorid von bekannter Konzentration bereitet, dieselben mit einer bestimmten Menge Salzsäure angesäuert und zu folgenden Versuchen benutzt:

Tabelle 12.

Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von AlCl_3 .

Nr.	Angewandt					Gefunden
	H_2SO_4	H_2O	2n-AlCl_3	6n-HCl	BaCl_2 10%ig	BaSO_4
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	100	10	5	30	0,8878
2	30	250	10	10	30	0,8828
3	30	500	15	15	30	0,8799
4	30	500	15	25	30	0,8787
5	30	500	30	25	30	0,8808

Tabelle 13.

Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von CrCl_3 .

Nr.	Angewandt					Gefunden
	H_2SO_4	H_2O	n-CrCl_3	6n-HCl	BaCl_2 10%ig	BaSO_4
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	30	200	10	—	30	0,7627
2	30	200	10	10	30	0,8707
3	30	500	10	15	30	0,8642
4	30	500	20	15	30	0,8581
5	30	500	10	25	30	0,8708

Man sieht aus der Tabelle 12, dass die von mir angewandten Mengen Aluminiumchlorid keine negativen Fehler bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure hervorrufen. Im Gegenteil, die Resultate sind gut, sobald die Fällung aus verdünnten Lösungen und bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführt wird.

Die Versuche der Tabelle 13 zeigen, dass beim Fällen der Schwefelsäure bei Gegenwart von Chromchlorid die Resultate zu niedrig ausfallen, und zwar sind die Differenzen zwischen den berechneten und den gefundenen Mengen Baryumsulfat grösser als in allen bisher untersuchten Fällen. In der Tat sind die Werte für das Baryumsulfat auch in diesem Fall höher bei Gegenwart von Salzsäure, als bei ihrer Abwesenheit, aber auch die höchsten Werte für das Baryumsulfat sind beträchtlich niedriger als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht.

Die Tatsache, dass die Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht dieselbe Wirkung auf die Fällung von Schwefelsäure als Baryumsulfat ausübt, wie z. B. Eisenchlorid, zwingt zu der Annahme, dass auch in diesem Falle Bedingungen für die Bildung einer Verbindung bestehen, welche der betreffenden Eisenverbindung entspricht, aber diese Verbindung ist löslich, und infolgedessen kann sie keinen Einfluss auf die Resultate bei der Bestimmung der Schwefelsäure ausüben. Dieselbe Tatsache wird auch durch die Annahme befriedigend erklärt, dass Aluminiumsulfat vollständiger ionisiert wird als Ferrisulfat.

Was nun die Resultate anbelangt, welche beim Fällen von Schwefelsäure bei Gegenwart von Chromchlorid erhalten werden, so ist folgendes dazu zu bemerken. Trotzdem bei Gegenwart von Chromchlorid die Resultate viel zu niedrig ausfallen, sind die Niederschläge nach dem Waschen und Glühen nicht chromhaltig. Andererseits enthält das Filtrat noch ungefällte Schwefelsäure. Die letzte fällt als Baryumsulfat aus, wenn dem Filtrat Salzsäure zugesetzt wird. Hieraus folgt, dass die Gegenwart von Chromchlorid nicht ähnliche sekundäre Reaktionen hervorruft, wie etwa die Gegenwart von Ferrichlorid, und trotzdem bewirkt sie unvollständige Fällung der Schwefelsäure. Das ist unzweifelhaft der bekannten Tatsache zuzuschreiben, dass das Chrom mit der Schwefelsäure leichtlösliche komplexe Verbindungen bildet, bei welchen die Schwefelsäurereste in dem Kation enthalten sind.
