Über die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfates.

Von

F. W. KÜSTER.

Im letzten Hefte der „Zeitschrift für analytische Chemie“ findet sich eine Abhandlung von R. FRESSENIUS und E. HINTZ¹ „Über eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts“, deren Ergebnisse hier kurz im Lichte zeitgemäßer Auffassung betrachtet werden sollen.

Die Verf. schloßen zunächst aus ihren Versuchen, daß sich das Baryumsulfat in statu nascendi in etwa 100000 Teilen reinen Wassers löse. Dieses Resultat steht in bemerkenswertem Gegensatz zu denen anderer Forscher, welche sich bei der Ermittlung ihrer Zahlen sehr exakter Methoden bedienen. So fanden F. KOHLRAUSCH und F. ROSE,² daß Baryumsulfat bei 18° erst von 436700 Teilen Wasser aufgenommen wird, während F. HOLLEMAN³ in sehr guter Übereinstimmung die Löslichkeit bei 18.4° zu 1:429700 angiebt. Es ist hierzu zu bemerken, daß die zuletzt genannten Autoren die Löslichkeit bestimmten, nachdem sie nach korrekter Methode für Zimmertemperatur (18°) gesättigte Lösungen von Baryumsulfat in reinem Wasser hergestellt und sich auch in zweckmäßiger Weise davon überzeugt hatten, daß die fraglichen Lösungen wirklich gerade gesättigt waren.

FRESSENIUS und HINTZ hingegen sind sehr wenig kritisch verfahren, indem sie Schlüsse auf die Löslichkeit des Baryumsulfates zogen aus Beobachtungen, von welchen keineswegs nachgewiesen wurde, daß sie in Bezug auf Baryumsulfat gerade gesättigt waren.

Als die Autoren nämlich steigende Mengen von Baryumhydroxyd mit Schwefelsäure in sehr verdünnten Lösungen neutralisierten,

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* (1896) **35**, 170—183.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 241 f.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 130 f.

fanden sie, daß binnen 24 Stunden noch keine Ausscheidung von Baryumsulfat erfolgte, so lange die gebildete Salzmenge 4 mg auf 400 ccm Wasser nicht überstieg. Hieraus schloß sie, daß 400 ccm Wasser genügen, etwa 4 mg Baryumsulfat in statu nascendi zu lösen, oder, was dasselbe ist, 1 Teil Baryumsulfat wird in statu nascendi von 100000 Teilen Wasser gelöst.

Eine „Löslichkeit in statu nascendi“ kennt nun die Chemie nicht. Unter „Löslichkeit des Baryumsulfates“ kann man einzig und allein nur eine Angabe über die Zusammensetzung derjenigen Lösung verstehen, welche bei der gegebenen Temperatur und in Berührung mit dem festen Salz mit diesem im Gleichgewicht steht. Von einer bestimmten Löslichkeit kann eben nur mit Bezug auf einen bestimmten Bodenkörper gesprochen werden.¹

Dieser einzig logischen Definition entsprechen nun aber die Versuche von FRESSENIUS und HINTZ ganz und gar nicht, die Autoren haben vielmehr einzig und allein nachgewiesen, daß 1 g Baryumsulfat in 100000 ccm Wasser 24 Stunden lang gelöst bleiben kann, ohne daß sichtbare Ausscheidung erfolgt. Hieraus auf die Löslichkeit des Baryumsulfates zu schließen, ist ebenso unzulässig, wie es falsch wäre, aus dem oft recht langen Bestände übersättigter Lösungen von Natriumhyposulfit z. B. die Löslichkeit dieses Salzes abzuleiten.

Es steht also einstweilen nichts im Wege, die fragliche FRESSENIUS-HINTZ'sche Lösung als eine in Bezug auf Baryumsulfat als Bodenkörper übersättigte anzusehen. Daß diese Lösung sich nicht so augenfällig als übersättigte zu erkennen giebt, wie z. B. die des Natriumhyposulfits, liegt an ihrer außerordentlichen Verdünnung. Die Lösung enthält erst auf 1300000 Mol. Wasser 1 Mol. Baryumsulfat,² infolgedessen wird das für die Ausbildung des ersten Kristallkeimes erforderliche Zusammentreffen einiger Baryumsulfatmoleküle in der günstigen Lage nicht leicht und relativ spät eintreten, so daß der Zustand der Übersättigung sehr lange bestehen bleiben kann.³ Ist nun durch einen glücklichen Zufall doch irgendwo

¹ Vergl. z. B. OSTWALD's „*Grundriss*“, S. 149—150.

² Assoziation und Ionisation sind hier unberücksichtigt geblieben. Tatsächlich ist die Lösung in Bezug auf nicht ionisiertes Baryumsulfat noch sehr viel verdünnter.

³ Hiernach muß eine Substanz unter sonst gleichen Umständen um so leichter relativ stark übersättigte Lösungen geben, und diese Lösungen müssen

ein Krystallkeim entstanden, so kann derselbe, namentlich wenn die Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, nur äußerst langsam wachsen,¹ denn wegen der relativ großen Abstände der gelösten Salzmoleküle können diese nur relativ spärlich durch Diffusion in die Anziehungssphäre der Krystallkeime gelangen. Die bei der Krystallisation konzentrierterer Lösungen eine so wichtige Rolle spielenden, die Bildung der Krystalle so sehr beschleunigenden Strömungen können hier nicht in Betracht kommen, weil weder die Wärmetönung des Krystallisationsvorganges im Vergleich zu der großen Menge des Lösungswassers nennenswert, noch auch das Volumgewicht der gesättigten und der übersättigten Lösung praktisch verschieden ist.

Wie außerordentlich langsam selbst bei relativ starker Übersättigung die Ausscheidung von Baryumsulfat erfolgt, zeigen einige Versuche der Autoren selbst. Bei No. 7 der Tabelle I (Seite 173) waren 8 mg Baryumsulfat in 400 ccm Wasser erzeugt, die Lösung war also in Bezug auf „Baryumsulfat in statu nascendi“ auch nach Ansicht der Verf. um das Doppelte übersättigt,² und doch konnten sie erst nach 4 Stunden eine „kaum bemerkbare Opalescenz“ wahrnehmen, und nach 24 Stunden war erst ein „sehr geringer Niederschlag“ ausgefallen.

Die Überzeugung, daß ihre Lösung mit 4 mg Baryumsulfat in 400 ccm Wasser übersättigt war, hätte sich den Autoren schon aufdrängen müssen, wenn sie ihre in Tabelle I zusammengestellten Resultate kritisch durchmustert hätten. Um dies zu zeigen, muß ich hier drei der Versuche (No. 4, 7 und 8) wiedergeben:

um so beständiger sein, je schwerer löslich die Substanz ist. OSTWALD („*Grundlagen*“, S. 70) kommt zum entgegengesetzten Schluß — ich glaube jedoch nur scheinbar; denn er bemißt wohl den Grad der Übersättigung nach der Masse des Salzes, welche die übersättigte Lösung mehr enthält, als die gesättigte Lösung, während mir das Verhältnis der Substanzmengen in der übersättigten und in der gesättigten Lösung für den Grad der Übersättigung ausschlaggebend zu sein scheint. Von relativ gleich stark übersättigten Lösungen von Baryum- und Strontiumsulfat dürfte deshalb die erstere die haltbarere sein, trotzdem das Baryumsalz die weit schwerer lösliche Substanz ist.

¹ Vergl. z. B. W. OSTWALD'S „*Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie*“, S. 69 f.

² Thatsächlich war sie in Bezug auf Baryumsulfat als Bodenkörper mehr als achtfach übersättigt!

No.	In 400 ccm H_2O erzeugtes $BaSO_4$	Beschaffenheit der Lösung nach 24 Stunden	In 200 ccm des Filtrates erzeugte	
			1 ccm $BaCl_2$ - Lösung (1:10)	1 ccm verdünnte H_2SO_4 (1:5)
4	4	Klar	Nach 2 Minuten beginnende Trü- bung	Nach $\frac{1}{2}$ Minute deutlich ge- trübt
7	8	Niederschlag	Nach 3 Minuten beginnende Trü- bung	Nach 1 Minute beginnende Trübung
8	10	Niederschlag	Nach 4 Minuten beginnende Trü- bung	Nach 1 Minute beginnende Trübung

Diese Versuche mit kleinen Zusätzen von Baryumchlorid oder von Schwefelsäure zeigen übereinstimmend, daß die Lösung des Versuches No. 4 die konzentrierteste ist, denn hier entstand jedesmal auf Zusatz der gleichen Menge des fraglichen Reagenzes der Niederschlag am raschesten. Da nun die Filtrate von No. 7 und 8 zum wenigsten gesättigt sein müssen, weil sie sonst unmöglich hätten Niederschläge absetzen können, so muß notwendig die konzentriertere Lösung No. 4 übersättigt gewesen sein.

Interessant ist, daß das Filtrat von No. 8 sich schließlich als die verdünnteste Lösung erwies. Hier war am meisten Baryumsulfat ausgefallen und die größere Anzahl der entstandenen Kristallkeime hatte deshalb auch die in allen Lösungen anfangs vorhandene Übersättigung am weitgehendsten aufgehoben.

Es erscheint sonderbar, daß die Autoren aus diesen doch augenfälligen und sorgfältig gebuchten Beziehungen, die übrigens nicht ganz unbeachtet blieben,¹ nicht die richtigen, so nahe liegenden Schlüsse zogen.

Um nun noch direkt den Beweis zu erbringen, daß die FRESSENIUS-HINTZ'sche Lösung, welche in 400 ccm 4 mg durch Neutralisation von Baryumhydroxyd mit Schwefelsäure entstandenes Baryumsulfat enthielt, in Bezug auf dieses Salz wirklich übersättigt ist, stellte ich die folgenden Versuche an:

In 400 ccm Wasser² wurde durch Vermischen höchst sorgfältig

¹ Cf. „Schlußfolgerung 4“ auf S. 180.

² Das Wasser war das gewöhnliche destillierte Wasser des chemischen Instituts. Ich verwendete absichtlich nicht das sorgfältig gereinigte Wasser,

titrierter¹ Lösungen von Baryumhydroxyd und Schwefelsäure 0.0040 g Baryumsulfat erzeugt. Die Lösung blieb vollständig klar, wie nach den Angaben von FRESSENIUS und HINTZ nicht anders zu erwarten war.

Die Leitfähigkeit² dieser Lösung betrug nun unmittelbar nach der Herstellung 0.000085.³ Die Temperatur war hier, wie bei allen späteren Messungen 18.3°, also Zimmertemperatur.

Nach einer Stunde war die Lösung noch vollständig klar⁴ und die Leitfähigkeit dem entsprechend unverändert 0.000085, es war also noch keine Spur Baryumsulfat auskristallisiert.

Zu einem anderen Teile der Lösung wurde unmittelbar nach der Herstellung etwas ganz reines Baryumsulfat gegeben. Letzteres war durch Fällen einer verdünnten Lösung von reinem Baryumhydroxyd mit etwas überschüssiger, reiner, verdünnter Schwefelsäure gewonnen und 5 Tage lang ununterbrochen mit Wasser durch abwechselndes Dekantieren und Filtrieren ausgewaschen. Die absolute Reinheit des Präparates folgt daraus, daß die Leitfähigkeit des Filtrates während der letzten beiden Tage unverändert blieb. Während der ersten drei Tage jedoch nahm sie ständig langsam ab, ein Beweis, wie hartnäckig das gefällte Baryumsulfat Schwefelsäure zurückhält.

Die Leitfähigkeit der FRESSENIUS-HINTZ'schen Lösung, welche ursprünglich gleich 0.000085³ gewesen war, fiel nun unmittelbar nach dem Aufschlämmen des Baryumsulfats in ihr

wie es für Leitfähigkeitsbestimmungen sonst benutzt wird, weil ich möglichst die Versuchsbedingungen von FRESSENIUS und HINTZ inne halten wollte. — Die verwendeten Glasgefäße waren sämtlich aus Jenaer Geräteglas gefertigt und vor dem Gebrauch mit Wasserdampf ausgeblasen.

¹ Die Schwefelsäure wurde dem sehr empfehlenswerten Vorschlage RIMBACH's entsprechend gegen Borax, das Baryumhydroxyd gegen die Schwefelsäure gestellt (vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1893] **26**, 171).

² Für die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden blanke Platinelektroden angewendet, weil platinisierte Elektroden vielleicht durch Adsorption die Konzentration der Lösung verändert hätten. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde vollständig in Abzug gebracht, wie das bei Neutralsalzlösungen geboten erscheint (vergl. W. OSTWALD, *Hand- und Hilfsbuch*, S. 280).

³ In willkürlichen Einheiten.

⁴ Auch nach 14tägigem Stehen konnte noch keine Ausscheidung wahrgenommen werden.

		auf 0.000055,
nach	1 Minute	auf 0.000035,
„	2 Minuten	auf 0.000030,
„	3 „	auf 0.000026,
„	5 „	auf 0.000023,
„	10 „	auf 0.000020,
„	15 „	auf 0.000020.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve zeigt, daß die Leitfähigkeit der FRESENIUS-HINTZ'schen Lösung nach dem Aufschlännen von Baryumsulfat in ihr anfangs jäh abfällt, bald jedoch verlangsamt sich die Abnahme beträchtlich und schon nach 10 Minuten ist Konstanz eingetreten. Die fragliche Lösung ist demnach hochgradig übersättigt, deshalb erfolgt anfangs durch die Berührung mit dem festen Baryumsulfat eine sehr rasche Krystallisation, der natürlich ein proportionaler¹ Rückgang der Leitfähigkeit parallel läuft. Nach 10 Minuten² ist die Übersättigung aufgehoben und die dann konstante Leitfähigkeit von 0.000020 muß der wirklichen Löslichkeit des Baryumsulfates entsprechen. Wenn das richtig ist, so muß auch dieselbe Leitfähigkeit erreicht werden durch Lösen von Baryumsulfat in Wasser. Das ist auch in der That der Fall. Das Wasser sättigt sich übrigens mit einigermaßen beträchtlichen Mengen aufgeschlännten Baryumsulfates so rasch, daß das Anwachsen der Leitfähigkeit kaum verfolgt werden kann.³

Ich beobachtete die Leitfähigkeit unmittelbar nach Zusatz des Salzes zum Wasser zu 0.000018; nach 5 Minuten zu 0.000020 und nach 10 Minuten unverändert 0.000020.

Es ist also, wie garnicht anders zu erwarten, für die schließliche Konzentration der gesättigten Lösung von Baryumsulfat gleichgültig, ob man ausgeht von reinem Wasser, das man mit festem Baryumsulfat sättigt, oder ob man durch Synthese von Baryumsulfat in reinem Wasser übersättigte Lösungen herstellt und dann den Überschuß des Salzes durch Einleitung der Krystallisation entfernt. Eine „Löslichkeit in statu nascendi“ giebt es eben nicht.

¹ Proportional, weil bei der außerordentlichen Verdünnung die Ionisation praktisch vollständig ist.

² Die Zeit hängt natürlich von verschiedenen Umständen ab.

³ Trotz der großen Schwerlöslichkeit des Salzes. Andererseits lösen sich Substanzen oft zwar sehr langsam, aber schließlich doch sehr reichlich.

Aus meinen Versuchszahlen läßt sich nun auch die eigentliche Löslichkeit des Baryumsulfates in Wasser ableiten.

Die Leitfähigkeit der übersättigten FRESSENIUS-HINTZ'schen Lösung, welche 0.0040 g Baryumsulfat in 400 ccm enthält, ist 0.000085; die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung ist 0.000020. Da nun für diese außerordentlichen Verdünnungen die Leitfähigkeiten proportional den Konzentrationen sind, so ist für 18.3° die Konzentration der gesättigten Baryumsulfatlösung gleich $0.0040 \cdot \frac{0.000020}{0.000085}$ deg in 400 ccm oder die

$$\text{Löslichkeit} = \frac{0.0040}{400} \cdot \frac{0.000020}{0.000085} = 1 : 425000.$$

Dieses Ergebnis bestätigt, obwohl es auf ganz anderer Grundlage gewonnen wurde, vollständig die oben zitierten Angaben von KOHLRAUSCH, ROSE und HOLLEMANN über den Gegenstand.

Ein weiterer, größerer Teil der Publikation von FRESSENIUS und HINTZ beschäftigt sich mit dem **Einfluß, welchen verschiedene Salze und Säuren auf die Löslichkeit des Baryumsulfates ausüben**. Es soll nun hier nur noch kurz gezeigt werden, daß die von den Autoren erhaltenen Resultate nicht nur qualitativ, sondern bis zum gewissen Grade, so weit es die Genauigkeit der Angaben erlaubt, auch quantitativ bei Anwendung bekannter Lehren verständlich werden und durchaus nichts „Eigentümliches“ an sich haben.

Die zweite „Schlußfolgerung“ aus Versuchsreihe I lautet: „Die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser wird aufs Wesentlichste vermindert, wenn das Wasser Chlorbaryum oder freie Schwefelsäure enthält, denn bei Anwendung derselben erfordern 0.5 mg etwas mehr als 200000 Teile Wasser zur Lösung, entsprechend dem etwaigen Verhältnisse 1 : 400000.“

Daß die Löslichkeit des Baryumsulfates durch Baryumchlorid oder Schwefelsäure verringert wird, ist selbstverständlich, da beide Substanzen zur Bildung von Ionen Veranlassung geben, die auch aus dem Baryumsulfat entstehen¹ und Komplikationen durch Bildung komplexer Salze oder dergleichen nicht auftreten. Die An-

¹ Vergl. z. B. W. NERNST, „*Theoretische Chemie*“, S. 421 ff., und W. OSTWALD'S „*Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie*“ das Kapitel: „*Das Löslichkeitsprodukt*“, S. 70 ff.

gabe über das Löslichkeitsverhältnis 1 : 400000 ist gänzlich wertlos, denn einmal ist — gerade wie bei der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser — überhaupt keine exakte Löslichkeitsbestimmung ausgeführt worden, weiter aber läßt sich eine so allgemeine Angabe auch garnicht machen, da ja der Einfluß des Baryumchlorides und der Schwefelsäure auf die Löslichkeit des Baryumsulfates in hohem Grade und in bekannter Weise von der Konzentration dieser Zusätze abhängt.¹

Die nächste der Schlusfolgerungen, No. 3, lautet: „Ein Zusatz von Schwefelsäure vermindert die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser in noch etwas höherem Grade als ein solcher von Chlorbaryum, denn die in gleichen Wasserlösungen schwefelsauren Baryts gebildeten Trübungen treten durch Schwefelsäure rascher und deutlicher ein als durch Chlorbaryum.“

Diese Schlusfolgerung erscheint in sehr eigentümlichem Lichte, wenn man die Versuche ansieht, aus deren Ergebnissen sie gezogen wurde. Es wurde nämlich sonderbarer Weise immer verglichen die Wirkung von 1 ccm Chlorbaryumlösung (1:10) mit der Wirkung von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5). Das Äquivalentverhältnis dieser Mengen Chlorbaryum und Schwefelsäure ist aber sehr nahe gleich 1 zu 4, so daß die Autoren immer die Wirkung von 1 Äquivalent Chlorbaryum mit der Wirkung von 4 Äquivalenten Schwefelsäure verglichen haben! Und auf derartige Vergleiche sind die quantitativen Angaben gestützt. Die Theorie läßt bekanntlich vorhersehen, daß vergleichbare, d. h. äquivalente Mengen Schwefelsäure und Chlorbaryum gleich wirken, so lange es sich um genügend verdünnte Lösungen handelt.

Die Versuchsreihe II beschäftigt sich mit der Löslichkeit des Baryumsulfates in ziemlich konzentrierten (6.7—10 %) Chlorammoniumlösungen, und mit dem Einfluß von Zusätzen von Chlorbaryum und von Schwefelsäure, die aber auch hier wieder, wie oben, in nicht vergleichbaren Mengen zugegeben wurden.

Zunächst erweist sich das Baryumsulfat bei Gegenwart der recht beträchtlichen Mengen Chlorammonium weit löslicher als in reinem Wasser. Es ist das eine Folge davon, daß die Ionen des sich zunächst auflösenden Baryumsulfates, Ba^{++} und SO_4^{--} , zum großen Teil dadurch verschwinden, daß sie mit den in großer Konzen-

¹ Siehe NERNST's „*Theoretische Chemie*“ und OSTWALD's „*Grundlagen*“, I. c.

tration vorhandenen Ionen des Chlorammoniums zu den für die Löslichkeit des Baryumsulfates bedeutungslosen Ionen BaCl und NH_4SO_4 zusammentreten. Das „Löslichkeitsprodukt“ $\text{Ba} \times \text{SO}_4$ geht dadurch weit unter seinen für die Löslichkeit des Baryumsulfates normalen Wert hinunter, so daß immer neue Mengen Baryumsulfat unter Ionenbildung in Lösung gehen können, bis jenes Produkt erreicht ist.¹ Daß auch hier Zusatz von Baryumchlorid und Schwefelsäure hindernd wirken, ist selbstverständlich, daß letzteres Salz aber relativ weniger wirksam ist, liegt daran, daß bei ihm die Ausbildung des allein Ausschlag gebenden Ions Ba^{++} in der konz. Chlorammoniumlösung besonders erschwert wird.

Die Versuchsreihe III lieferte das zu erwartende Resultat, daß verdünntere Chlorammoniumlösungen dieselben Erscheinungen zeigen, wie konzentriertere, nur entsprechend abgeschwächt. Die von den Autoren angeführten Zahlen für die Löslichkeit sind aus den mehrerwähnten Gründen hier, wie überhaupt, zu fehlerhaft, um sie für Rechnungen verwerten zu können.

Aus Versuchsreihe IV ergab sich, daß Chlornatrium die Löslichkeit des Baryumsulfates für sich allein und auch bei Gegenwart von Baryumchlorid oder Schwefelsäure in ganz demselben Sinne beeinflusst wie Chlorammonium. Das war nicht anders zu erwarten. Daß eine 2.3 %ige Chlornatriumlösung etwas weniger lösend wirken würde, als eine 2.3 %ige Chlorammoniumlösung, war vorausszusehen, da das Chlornatrium das größere Äquivalentgewicht besitzt. In Betreff der „Thatsache, daß muriatische Mineralwasser nicht selten gelösten schwefelsauren Baryt enthalten“ (S. 122), kann u. a. auf das Schlusskapitel von W. OSTWALD's „Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie“ verwiesen werden.

Die Versuchsreihe V beschäftigt sich mit der Löslichkeit des Baryumsulfates für sich allein und bei Gegenwart von Baryumchlorid resp. Schwefelsäure in 8–10 %iger Salpetersäure.

Da eine so starke Salpetersäure Wasserstoffionen in sehr großer Konzentration enthält, so werden die durch Auflösen von Baryumsulfat in die Säure eingeführten SO_4 -Ionen zum großen Teil in das mit einer relativ geringen Ionisationstension ausgestattete HSO_4 -Ion übergeführt, wodurch natürlich die Löslichkeit

¹ Von der kleinen Änderung der Natur des Lösungsmittels kann wohl abgesehen werden.

des Baryumsulfates bedeutend gesteigert wird. Die geringe Konzentration der SO_4^{--} -Ionen ermöglicht es deshalb auch, relativ viel Baryumchlorid einzuführen, ehe Abscheidung von Baryumsulfat erfolgt. Wenn der eine Faktor des „Löslichkeitsproduktes“ sehr klein wird, muß der andere eben sehr groß gemacht werden, damit das Löslichkeitsprodukt selbst wieder seinen normalen, für das Baryumsulfat charakteristischen Wert erreicht.

Die Konzentration der Ba^{++} -Ionen wird zwar in der Salpetersäure auch durch Entstehung von BaNO_3^{+} -Ionen zurückgedrängt, aber doch nicht in dem Maße als die der SO_4^{--} -Ionen, weil die Ionisationstension der Gruppe BaNO_3^{+} weit größer ist als die der Gruppe HSO_4^{-} ; deshalb ist auch die Lösung gegen Zuführung von SO_4^{--} empfindlicher als gegen Zuführung von Ba^{++} .

Die letzte Versuchsreihe VI unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, daß die Salpetersäure durch Salzsäure ersetzt ist. Sie bietet nichts wesentlich Neues.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Angaben von R. FRESenius und E. HINTZ über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Wasser unrichtig sind, während sich die älteren Angaben von FR. KOHLRAUSCH, FR. ROSE und F. HOLLEMANN über denselben Gegenstand vollkommen bestätigten.

2. Es erscheint geboten, auch den Resultaten von R. FRESenius und E. HINTZ über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Wasser bei Gegenwart anderer Salze und Säuren nur qualitativen Wert beizulegen.

3. Die Beobachtungen über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Lösungen von Salzen und Säuren bieten durchaus nichts Eigentümliches, sie sind vielmehr in voller Übereinstimmung mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes und der wechselseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten.

4. Auch bei der Bearbeitung relativ einfacher Probleme der analytischen und anorganischen Chemie ist es durchaus erforderlich, die Errungenschaften der modernen allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie zu berücksichtigen.¹

¹ Vergl. weiter auch die Arbeit „Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässriger Lösung“ (*Diese Zeitschr.* 11, 165—174).

Dafs letzteres schon beim Laboratoriumunterricht in der analytischen Chemie mit bestem Erfolge geschehen kann, kann der Schreiber dieses aus eigener Erfahrung¹ bezeugen. Es dürfte dies der sicherste und wohl auch der einzige Weg sein, an Stelle von mechanischen und immer im Dunkeln tappenden Arbeitern selbstständig denkende, zielbewufste Analytiker heranzubilden.

¹ Vergl. hierzu das Referat über W. OSTWALD's „*Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*“ (*Jahrb. d. Chemie* (1894), S. 69, Schlusssatz). Das dort geäußerte Bedenken dürfte doch lediglich ein theoretisches sein, indem diesbezügliche Versuche wohl nicht angestellt wurden.

Marburg a. L., Chemisches Laboratorium, den 6. Mai 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1896.