den üblichen Prüfungsvorschriften derselbe ganz übersehen werde, während er bei Kalibestimmungen dann erhebliche Fehler bedingt, wenn der bei der Ausfällung der Schwefelsäure und anderer Säuren aus der Kalilösung verwandte Chlorbaryumüberschuss nicht vor dem Zusatz des Platinchlorids entfernt wird.¹⁾

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

Die Bestimmung der Superoxyde der alkalischen Erden lässt sich nach G. Kassner²⁾ bewirken, indem man dieselben mit einer Lösung von überschüssigem Ferridcyankalium zersetzt und die Menge des sich hierbei bildenden Ferrocyans durch Titration mit Permanganatlösung feststellt. Die Umsetzung der Superoxyde mit dem Ferridcyankalium erfolgt unter Sauerstoffentwicklung und vollzieht sich bei dem Baryumsuperoxyd nach Angabe des Verfassers nachstehender Gleichung gemäss:

Die Ausführung der Methode ist folgende:

Man setzt zu einer abgewogenen Probe des zu prüfenden Superoxyds³⁾, welche mit Wasser gleichmässig verrieben und in ein Becherglas gespült ist, einige Krystalle chemisch reinen Ferridcyankaliums⁴⁾. Es ist nicht nothwendig, das Ferridcyankalium genau abzuwägen, da man nur das daraus gebildete Ferrocyansalz bestimmt. Die Entwick-

¹⁾ Dass bei Anwendung reinen Platinchlorids die Anwesenheit einer geringen Menge von Chlorbaryum nur einen kleinen, in vielen Fällen zu vernachlässigenden Fehler verursacht, ist durch Versuche von A. Souchay (vergl. die Abhandlung von R. Fresenius, diese Zeitschrift **16**, 63) nachgewiesen. Scheidet man, wie dies bei ganz genauen Analysen stets geschieht, den Ueberschuss des Chlorbaryums durch kohlen-saures Ammon ab und fällt erst nach Verjagen der Ammonsalze mit Platinchlorid, so wird der von Holleman gefundene schädliche Einfluss eines geringen Schwefelsäuregehaltes des Platinchlorids sich wohl kaum bemerkbar machen. (W. F. und W. S.)

²⁾ Archiv d. Pharmacie **228**, 432.

³⁾ Von Baryumsuperoxyd genügen 0,2 g.

⁴⁾ Etwa die fünffache Menge des angewandten Baryumsuperoxyds.

lung von Sauerstoff, welche so lange andauert, als noch ungelöste Theilchen vorhanden sind, beginnt hierbei sofort. Da aber in dem käuflichen Baryumsuperoxyd stets etwas Baryumoxyd vorhanden ist, welches die wässrige Flüssigkeit alkalisch macht und sich durch Anziehung von Kohlensäure in Baryumcarbonat verwandelt, so resultirt schliesslich keine ganz klare Lösung. Man betrachtet deshalb die Reaction dann als beendet, wenn in der Flüssigkeit keine Gasbläschen mehr auftreten. Durch gelindes Erwärmen kann man den Vorgang der Reduction etwas beschleunigen, doch wäre es fehlerhaft, wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzen wollte, da hierbei bereits das in Wasser vertheilte Baryumsuperoxyd freiwillig in Sauerstoff und Baryumoxyd zerfällt.

Nach geschehener Reduction wird die Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Es zeigt sich hierbei ausser der Bildung von Baryumsulfat meist das Auftreten einer grünlichen Färbung, welche von einer geringen Menge von Berlinerblau herrührt, dessen Bildung durch den Eisengehalt des rohen Baryumsuperoxyds herbeigeführt wird. Für den weiteren Verlauf der Analyse hat diese Färbung jedoch nichts zu bedeuten. Man titrirt jetzt mit einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt, bis die Flüssigkeit einen schwach röthlichen Schein annimmt. Die erwähnte grünliche Färbung verschwindet bei dem Titriren vollkommen, da offenbar das in dem gebildeten Berlinerblau enthaltene Ferrocyan ebenfalls in Ferridcyan verwandelt wird.

Da bei dem Reductionsprocess durch 5 Molecüle Baryumsuperoxyd stets 5 Molecüle Ferridcyansalz in die entsprechende Menge Ferrocyan-salz verwandelt werden, so ist die vorhandene Menge des letzteren ein Ausdruck für den Gehalt an Baryumsuperoxyd. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Permanganatlösung kann daher direct auf Baryumsuperoxyd berechnet werden.

Diese Methode wird zwar die ältere, anerkannt gute und einfache Methode, nach welcher die Superoxyde in schwach salzsaurer Lösung direct mit Permanganatlösung titrirt werden, nicht verdrängen, dieselbe wird sich jedoch dann mit Erfolg verwerthen lassen, wenn die rohen Superoxyde fremde oxydirbare Substanzen, wie Metalle oder unlösliche organische Körper, enthalten und die Anwendung von Säure ausgeschlossen werden muss. In solchem Falle kann das betreffende Superoxyd mit einem Ueberschuss von Ferridcyanalkaliumlösung,

welche durch Zusatz von Barythydrat stets alkalisch gehalten wird, zer-
setzt, die Mischung dann in einem Messkölbchen auf ein bestimmtes
Volumen aufgefüllt und schliesslich ein aliquoter Theil der durch Ab-
setzen geklärten Flüssigkeit titirt werden. Die störenden Verunrei-
nungen sind hierbei von der Analyse ausgeschlossen, da sie im unlös-
lichen Bodensatz verbleiben.

Zur Bestimmung des Baryumsulfats. Bei der Bestimmung des
Baryumsulfats hat M. Ripper¹⁾ den Fehler, welcher durch die Bil-
dung von Schwefelbaryum in Folge reducirender Einwirkung der Filter-
kohle veranlasst wird, durch die nachstehend beschriebene Behandlung
des Niederschlags vermieden:

Es wurden die ausgewaschenen Filter mit dem schwefelsauren Baryt
in einen Platintiegel nass eingebracht, bei aufgelegtem Deckel verkohlt
und verascht. Hierauf wurde zu dem Inhalt des Tiegels so viel Brom-
wasser zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, wozu gewöhnlich
5 bis 8 Tropfen Bromwasser nöthig waren. Es wurde dann noch ein
kleiner Ueberschuss von diesem Oxydationsmittel und circa 10 — 15 cc
destillirten Wassers zugefügt und auf dem Dampfbade so lange erwärmt,
bis alles Brom verjagt war, was nur wenige Minuten erforderte.

Nach vollständiger Entfernung des Broms wurden 2 — 3 Tropfen
Salzsäure zugesetzt und 10 Minuten erwärmt. In keinem Falle wurde
auch nur die geringste Menge Schwefelwasserstoff bei Zusatz der Säure
wahrgenommen. Schliesslich wurde die salzsäurehaltige Flüssigkeit durch
ein kleines Filter abgessogen, der Niederschlag im Tiegel mit heissem
Wasser durch Decantiren einige Male ausgewaschen, das kleine ausge-
waschene Filter in den Tiegel zurückgebracht, getrocknet, verascht, ein
Tropfen Bromwasser oder ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt,
geglüht und gewogen.

Die Reduction des Baryumsulfats kann leicht umgangen werden,
wenn man den Niederschlag auf einem Asbestfilter im Gooch'schen
Tiegel sammelt. Ripper begegnete hierbei jedoch verschiedenen
Schwierigkeiten. Es gelang demselben nicht, den mit Asbest gefüllten
Tiegel weder für sich, noch nach der Behandlung mit verdünnter Salz-
säure auf genügend constantes Gewicht zu bringen; zudem setzte sich
der schwefelsaure Baryt so fest an den Asbest, dass die Reinigung des
Niederschlags mit Salzsäure wesentlich erschwert wurde.

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **2**, 36; vom Verfasser eingesandt.