Theil wird, dürfte sich, wenigstens in günstigen Jahrgängen, ihre Qualität noch erheblich verbessern lassen. Das Material ist gut und verdient ein besseres Schicksal als in Form von trübem Sauser*) getrunken zu werden, bevor seine edlen Eigenschaften zum Vorschein gekommen sind.

Die Analyse der Barytgruppe.

Von

Dr. C. Lüdeking.

(Der St. Louis Acad. of Science am 2. Juni 1890 einberichtet.)

Die gewöhnlich gebräuchliche Methode der Untersuchung des Niederschlags der Barytgruppe mittelst gesättigter Gypslösung als Reagens, hat sich mir bei mehreren Gelegenheiten als ungenügend erwiesen. Es kam vor, dass Baryt mit Strontian verwechselt wurde, und dass Strontian gar nicht gefunden werden konnte, wenn es sich um Auffindung kleiner Mengen dieser Substanz in Gegenwart grosser Mengen von Kalk handelte. Nachdem ich mich dieser Thatsache durch specielle Experimental-Untersuchung versichert hatte, bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass die Methode keine genauen Resultate geben kann, und dass es möglich ist, bei Befolgung derselben ganz ansehnliche Mengen von Baryt und Strontian zu übersehen. Es drängt sich auch angesichts dieser Thatsache der Gedanke auf, dass es wohl oft vorgekommen sein wird, dass in der Mineral-Analyse diese beiden Körper neben Kalk übersehen wurden.

Zum Zweck einer genaueren Feststellung der Grenzen der Empfindlichkeit der alten Methode, habe ich eine Reihe von Mischungen von wechselndem Gehalt an Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium hergestellt, und damit nach der gewöhnlichen qualitativen Methode verfahren. Ich theile die Resultate hier kurz mit.

Eine Lösung, enthaltend 0,003 g Chlorbaryum in 2 cc Wasser, zu welcher 1 cc gesättigte Gypslösung gesetzt wurde, gab unzweifelhafte Reaction auf Baryt.

Eine Lösung, enthaltend 0,002 g Chlorbaryum in 2 cc Wasser, gab keinen sofortigen Niederschlag auf Zusatz von 1 cc Gypslösung, wohl aber nach einiger Zeit, so dass man erklärt haben würde, dass die Lösung Strontian, nicht aber Baryt enthalte. Es ist dies also als Grenze der

*) In Gährung befindlicher Wein, sonst „Federweisser“ genannt.

Empfindlichkeit der Reaction auf Baryt anzusehen. Man kann demgemäss sagen, dass man mittelst derselben nicht mehr 0,1 % Chlorbaryum entdecken kann, und zwar unter den günstigsten Verhältnissen, nämlich wenn nur ein Barytsalz allein vorhanden ist.

Zum Vergleich habe ich die Empfindlichkeit der Reaction auf Baryt mit chromsaurem Kali festgestellt. Es fand sich, dass 0,001 *g* Chlorbaryum, gelöst in 3 *cc* Wasser, noch einen deutlichen Niederschlag mit einem Tropfen einer gesättigten Lösung von chromsaurem Kali gab. Es ist folglich die Reaction auf Baryt mit diesem Reagens empfindlicher wie mit Gypslösung, und zwar kann man unter günstigsten Verhältnissen noch 0,03 % desselben entdecken.

Gemäss der gewöhnlichen Vorschrift zur Analyse der Barytgruppe, hat man den durch Ammoniumcarbonat erzeugten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, dann zur Trockne zu verdampfen um alle überschüssige Chlorwasserstoffsäure zu verjagen. Der Rückstand wird nun in möglichst wenig Wasser gelöst und ein Theil der Lösung mittelst Gypslösung auf Baryt geprüft. Es war deshalb angezeigt den Grad der Empfindlichkeit der Gypsreaction unter anderen Umständen wie den obigen zu prüfen, nämlich in Gegenwart überschüssiger Mengen von Chlorstrontium und Chlorcalcium.

Ich theile die Ergebnisse dieser Experimente kurz mit.

Es wurden 0,020 *g* Chlorbaryum und 0,986 *g* Chlorcalcium in 4 *cc* Wasser zusammen aufgelöst und mit 1 *cc* Gypslösung versetzt; es entstand kein Niederschlag.

Es wurden 0,003 *g* Chlorbaryum und 0,986 *g* Chlorcalcium in 2 *cc* Wasser zusammen aufgelöst und mit 3 *cc* einer Lösung von essigsaurem Natron und 2 *cc* einer gesättigten Lösung von doppelt chromsaurem Kali versetzt. In der Kälte entstand kein Niederschlag, wohl aber beim Kochen. Es wurden essigsaures Natron und doppelt chromsaures Kali benutzt um die Lösung mit Essigsäure stark sauer zu machen.

Es wurden 0,010 *g* Chlorbaryum und 0,986 *g* Chlorcalcium in 13 *cc* Wasser aufgelöst und mit 1 *cc* Gypslösung versetzt. Es entstand dabei kein Niederschlag, wohl aber war dies der Fall nach Zusatz einer Lösung von chromsaurem Kali.

Durch diese Versuche ist zur Genüge bewiesen, dass die Reaction auf Baryt mittelst chromsauren Kalis empfindlicher ist wie mit Gypslösung unter gleichen Umständen. Ferner erhellt, dass Gegenwart von grösseren Mengen Kalk die Gypsreaction auf Baryt sehr beeinträchtigt,

so dass sie nichts weniger wie empfindlich zu nennen ist. In unserem Experiment war die Menge des Chlorbaryums etwa $\frac{1}{50}$ derjenigen des Chlорcalciums, also etwa 2 % davon. Weiter ist ersichtlich, dass man unter den Umständen des Experiments 0,020 g Chlorbaryum übersehen würde, wenn man den gewöhnlichen Gang der Analyse befolgte. Auch ist es klar, dass die Reaction auf Baryt mittelst chromsauren Kalis viel empfindlicher ist wie die Gypsreaction und, was sehr wichtig, dass sie bei weitem nicht in demselben Grade durch die Gegenwart von Kalk beeinträchtigt wird.

Es wäre somit genügend Grund vorhanden die alte Methode der Prüfung durch Gypslösung fallen zu lassen und durch die Prüfung mit einer Lösung von chromsaurem Kali zu ersetzen.

Hinzuzufügen wäre noch, dass Verdünnung die Wirkung der Kalksalze in obiger Beziehung zu vermindern scheint, und dass diese Wirkung deshalb mit dem Grade der Concentration der Kalksalze zunimmt. Durch Verdünnung wird jedoch wiederum die Probe bei kleinen Mengen Baryt unmöglich gemacht, so dass man sich nothwendigerweise an concentrirtere Lösungen halten muss. Aber selbst bei verdünnteren Lösungen zeigt sich das chromsaure Kali der Gypslösung als Reagens auf Baryt überlegen, wie aus den letzten der oben angegebenen Versuche ersichtlich.

In ähnlicher Weise wie für Baryt wurde nun die Empfindlichkeit der Gypsreaction auf Strontian geprüft.

Eine Lösung von 0,001 g Chlorstrontium in 2 cc Wasser wurde mit 1 cc Gypslösung versetzt und zum Kochen erhitzt. Es entstand kein sofortiger Niederschlag wie es die Strontian-Reaction erfordert, wohl aber war dies nach einviertelstündigem Kochen der Fall, obgleich in äusserst geringer Menge.

Eine Lösung von 0,002 g Chlorstrontium in 2 cc Wasser, versetzt mit 1 cc Gypslösung, gab beim Kochen einen sehr schönen Niederschlag und würde jeder Unbefangene daraus unzweifelhaft auf Strontian geschlossen haben. Es ist deshalb dies als Grenze der Reaction auf Strontian mittelst Gypslösung anzusehen unter den günstigsten Verhältnissen, und es ist folglich möglich noch 0,06 % Chlorstrontium vermittelt derselben zu erkennen. Wir schliessen gleichzeitig, dass die Gypsreaction auf Strontiansalze etwas empfindlicher ist wie auf Barytsalze.

Aus den nämlichen Gründen, die oben schon für Baryt angegeben sind, wurde nun, als für die Praxis vorzüglich wichtig, der Einfluss von viel Kalk auf die Gypsreaction für Strontian geprüft, und zwar in ganz

derselben Weise. Es stellte sich heraus, dass Kalksalze die Strontian-Reaction ganz bedeutend mehr wie die Baryt-Reaction beeinflussen. Thatsächlich ist die Strontian-Prüfung mittelst Gypslösung in Gegenwart von Kalksalzen höchst unempfindlich und deshalb in ihrer gegenwärtigen Form vollkommen zu verwerfen.

Es wurden 0,020 g Chlorstrontium und 0,986 g Chlorcalcium in 4 cc Wasser aufgelöst und mit 1 cc Gypslösung versetzt; es entstand kein Niederschlag, selbst nicht nach acht Minuten, bei lebhaftem Sieden. Sodann wurde noch zugesetzt 1 cc Gypslösung und 0,020 g Chlorstrontium gelöst in 2 cc Wasser; es entstand wieder kein Niederschlag, selbst nicht nach längerem Sieden. Weiter wurden nun zugesetzt 0,120 g Chlorstrontium gelöst in 12 cc Wasser und 1 cc Gypslösung; wieder war kein Niederschlag entstanden, selbst nicht nach längerem Sieden. Nun wurde Chlorstrontium in grosser Menge sowie auch viel Gypslösung zugesetzt, und war es selbst dann nicht möglich einen Niederschlag zu erhalten selbst bei längerem Sieden.

Diese Versuche bedürfen keines Commentars. Der Einfluss der Kalksalze auf die Verhinderung der Empfindlichkeit der Prüfung auf Strontian mittelst Gypslösung ist ungeheuer, und ist es bei Befolgung der gewöhnlichen analytischen Methode möglich, dass man grosse Mengen Strontian übersieht.

In der Praxis kommt der hindernde Einfluss des Strontians auf die Baryt-Prüfung mittelst Gypslösung weniger in Betracht. Der Vollständigkeit halber habe ich jedoch auch diesen Fall untersucht.

Bei Gegenwart von viel Chlorstrontium in Lösung ist es nicht möglich über Gegenwart oder Abwesenheit kleiner Mengen Baryt mittelst Gypslösung zu entscheiden. Es scheint nämlich, als ob die Strontian-Reaction mit Gypslösung sich der Baryt-Reaction mehr und mehr anschliesst im Maasse der Concentration, so dass eine 30 % Lösung von krystallisirtem, 6 Moleküle Wasser enthaltendem Chlorstrontium schon einen sofortigen Niederschlag mittelst Gypslösung in der Kälte gibt, und es folglich unter diesen Umständen den Anschein hat, als ob Baryt vorhanden sei.

Ein anderes Resultat erhält man aber mit verdünnteren Lösungen des Chlorstrontiums. Diese wirken hindernd auf die Gypsprobe für Baryt in genau derselben Weise wie die Kalksalze. So z. B. gaben 2 cc einer 6procentigen Lösung von krystallisirtem, 6 Moleküle Wasser enthaltendem Chlorstrontium mit 0,003 g Chlorbaryum auf Zusatz von 1 cc Gypslösung

keinen sofortigen Niederschlag, so dass es unmöglich ist, kleine Mengen Baryt mittelst dieser Reaction zu erkennen. In der That erfolgte die Trübung in diesem Falle gar nicht rascher, wie mit einer gleich starken Strontianlösung allein, unter den nämlichen Umständen.

Anders verhält es sich mit der chromsauren Kali-Reaction auf geringe Mengen Baryt in Gegenwart grosser Mengen Strontian. 2 cc einer 6procentigen Lösung von krystallisirtem, 6 Moleküle Wasser enthaltendem Chlorstrontium, welcher 0,002 g Chlorbaryum zugesetzt worden waren, wurden mit etwas Essigsäure angesäuert, dann mit einigen Tropfen essigsauren Natrons und chromsauren Kalis versetzt. Beim Erhitzen erfolgte sehr deutliche Trübung und im Verlaufe von einigen Minuten setzte sich ein Niederschlag von chromsaurem Baryt ab. Strontianlösung von gleicher Stärke, zur Controle ganz auf dieselbe Weise behandelt, gab auch nicht die mindeste Trübung, so dass also die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der chromsauren Kali-Methode auch hier bewiesen ist.

Angesichts der Thatsachen, welche durch unsere Untersuchung erkannt wurden, dass nämlich Strontian- sowohl wie Kalksalze die Empfindlichkeit der Gypsreaction auf Baryt sehr beeinträchtigen, und dass Kalksalze gleichfalls die Gypsreaction auf Strontiansalze, und zwar in noch höherem Grade, beeinträchtigen, liegt es nun auf der Hand, dass ein Versuch gemacht werde, das alte Verfahren bei der Analyse, wenn möglich, durch ein neues, empfindlicheres zu ersetzen. Ich glaube nun solch' ein besseres Verfahren gewiss aus den obigen Versuchen ableiten zu können und erlaube mir in Kürze die Methode darzulegen.

Dieselbe beruht darauf, dass erstens in essigsaurer Lösung Baryt, selbst in Gegenwart von grösseren Mengen von Kalk und Strontian, durch chromsaures Kali beim Kochen noch in Spuren niedergeschlagen wird. Es ist keine Gefahr der Verwechselung, weder mit Strontian noch mit Kalk, möglich, so dass die Methode absolute Sicherheit gewährt. In allen Fällen benutze man gesättigte Lösungen des chromsauren oder des doppelt chromsauren Kalis.

Nach Trennung der vorhergehenden Gruppen schlägt man die Barytgruppe mittels kohlensauren Ammons nieder, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Den sorgfältig gewaschenen Niederschlag löst man in möglichst wenig Essigsäure und versetzt einen kleinen Theil der so erhaltenen Lösung mit etwas chromsaurem Kali. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, wenn nöthig nachdem man erhitzt hat, so ist Baryt zugegen. Alsdann schlägt man den Baryt unter Erhitzen aus der ganzen essigsauren

Lösung nieder. Man filtrirt nun den auf diese Weise gänzlich ausgefällten Baryt ab, macht das Filtrat ammoniakalisch und versetzt wiederum mit kohlensaurem Ammon. Ein etwa entstehender Niederschlag kann Strontian oder Kalk enthalten. Man erhitzt, filtrirt ab, löst in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und prüft auf Strontian mittelst des Spectroskopes. Auf diese Weise sind sehr kleine Mengen Strontian, selbst in Gegenwart grosser Mengen von Kalk, am besten an der blauen Linie zu erkennen. Alsdann wird die Lösung mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, erhitzt, der Niederschlag abfiltrirt und im Filtrat in gewöhnlicher Weise auf Kalk geprüft.

Die Methode ist rasch ausführbar und vorzüglich sicher, welches letzteres Kriterium der alten Methode nicht zusteht.

Selbst grosse Mengen Baryt und Strontian verhindern das Auffinden kleiner Mengen Kalk nicht. Es hat nun diese abgeänderte Methode den Nachtheil, dass man zu ihrer Ausführung genöthigt ist das Spectroskop anzuwenden und somit über die Menge des vorhandenen Strontians nicht so sicher urtheilen kann, wie nach einer Fällungsmethode. Verfasser versuchte lange vergebens eine solche ausfindig zu machen. Strontiansalze werden bei Abwesenheit von Kalksalzen selbst in Spuren noch durch chromsaures Kali in ammoniakalischer Lösung niedergeschlagen. Jedoch leidet die Erkennung des Strontians mittelst dieses Reagenses unter demselben Uebelstande wie die Gypsreaction auf Strontian; sie ist nämlich bei Gegenwart von Kalksalzen gar nicht empfindlich und deshalb unbrauchbar.

Ferner wurde fractionirte Fällung mittelst Schwefelsäure versucht in der Erwartung, dass Strontiansalze sich zuerst niederschlagen würden. Dies fand sich jedoch sonderbarer Weise nicht bestätigt. Es ist gegenwärtig keine Fällungsmethode zur Trennung des Strontians vom Kalk bekannt, wenn es sich um kleine Mengen des ersteren handelt. Man ist deshalb gezwungen zum Spectroskope zu greifen, wenn man nicht Gefahr laufen will, grosse Mengen Strontian zu übersehen.