

welche durch Zusatz von Barythydrat stets alkalisch gehalten wird, zersetzt, die Mischung dann in einem Messkölbchen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und schliesslich ein aliquoter Theil der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit titirt werden. Die störenden Verunreinigungen sind hierbei von der Analyse ausgeschlossen, da sie im unlöslichen Bodensatz verbleiben.

**Zur Bestimmung des Baryumsulfats.** Bei der Bestimmung des Baryumsulfats hat M. Ripper<sup>1)</sup> den Fehler, welcher durch die Bildung von Schwefelbaryum in Folge reducirender Einwirkung der Filterkohle 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 Bromwasser 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 abgesssen, der Niederschlag im Tiegel mit heissem Wasser durch Decantiren einige Male ausgewaschen, das kleine ausgewaschene Filter in den Tiegel zurückgebracht, getrocknet, verascht, ein Tropfen Bromwasser oder ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, gegläht 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 Salzsäure 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.

Diese Erfahrungen von Ripper stehen im Widerspruch mit den Angaben von F. W. Mar<sup>1)</sup> und von J. J. Phinney<sup>2)</sup>, welche beide das Baryumsulfat unter Anwendung des Gooch'schen Tiegels bestimmt haben. Die Mittheilungen von Phinney ergeben, dass ein nach der Vorschrift von F. A. Gooch<sup>3)</sup> mit Asbest gefüllter Tiegel gegläht und mit Salzsäure behandelt werden kann, ohne die geringste Gewichtsänderung zu zeigen.

Das im Gooch'schen Tiegel gesammelte Baryumsulfat kann ohne Schwierigkeit mit Säuren behandelt werden; grössere Mengen des Niederschlags lassen sich sowohl in dem Tiegel mit einem Glasstabe nach dem Anfeuchten zertheilen, als auch aus dem Tiegel leicht entfernen und werden alsdann nach der Behandlung mit Säure wieder auf demselben Filter gesammelt.

Baryumsulfat, welches durch Fällung einer Chlorbaryumlösung mit überschüssiger Schwefelsäure in Gegenwart von Chloralkalien oder chlor-saurem Kali erhalten wird, enthält bekanntlich stets wesentliche Mengen von Verunreinigungen. Phinney versuchte in dieser Weise erhaltene Niederschläge zu reinigen, indem er dieselben mit Salzsäure behandelte und zwar in Gegenwart einer genügenden Menge Schwefelsäure (5 % des Flüssigkeitsvolumens), um eine gleichzeitige Lösung von Baryumsulfat zu verhindern. Hierbei konnten jedoch im günstigsten Falle nur etwa 70—90 % der vorhandenen Verunreinigungen entfernt werden. Ebenso wenig gelang eine vollständige Reinigung des Baryumsulfats, als dasselbe nach dem Glühen mit Salzsäure befeuchtet, zur Trockne verdampft und hierauf mit Wasser ausgezogen wurde.

Um ein in obiger Weise dargestelltes Baryumsulfat rein zu erhalten, ist dasselbe entweder nach R. Fresenius mit kohlen-saurem Natron zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser aus-zuziehen und der Baryt nochmals als Sulfat abzuscheiden, oder man löst den unreinen Niederschlag in concentrirter Schwefelsäure und verdampft die Lösung nach der Vorschrift von Mar.<sup>4)</sup>

Wie Mar in seiner bereits erwähnten Arbeit erwiesen hat, lässt sich der Baryt in Gegenwart selbst grosser Mengen von Salzsäure vollständig als Sulfat abscheiden, wenn Schwefelsäure in genügendem Ueber-

1) Diese Zeitschrift **32**, 466.

2) American Journal of Science **45**, 468; vom Verfasser eingesandt.

3) Diese Zeitschrift **19**, 333 und **31**, 541.

4) Diese Zeitschrift **32**, 466.

schuss vorhanden ist. Nach Versuchen von P. E. Browning<sup>1)</sup> beeinträchtigen auch grosse Mengen von Salpetersäure und Königswasser (bis 10 % des Flüssigkeitsvolumens) die vollständige Abscheidung des Baryts bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure und sechsständigem Stehen des gefällten Niederschlags nicht und bedingen eine grob kristallinische Beschaffenheit des sich bildenden Baryumsulfats.

**Zur maassanalytischen Bestimmung von Baryumsalzen, von chromsauren und schwefelsauren Salzen** schlägt P. Soltsien<sup>2)</sup> die folgende Methode vor:

Die Titration von Baryumsalzen, welche völlig neutral sein müssen oder höchstens eine Spur Essigsäure enthalten dürfen, geschieht unter Anwendung von Hämatoxylinlösung als Indicator. In die nöthigenfalls unter Zufügen von etwas Rosolsäure neutralisirte Lösung des Baryumsalzes wird eine Lösung von neutralem Kaliumchromat von bekanntem Gehalt so lange einfließen gelassen, bis ein Tropfen des Gemisches ein auf einem Porzellanteller auf dem Wasserbade erwärmtes Tröpfchen der Hämatoxylinlösung eben blauschwarz zu färben beginnt. Aus dem verbrauchten Kaliumchromat ergibt sich die Menge des Baryumsalzes, indem ein Molecul Kaliumchromat einem Atom Baryum, beziehungsweise einem Molecul Baryumsalz äquivalent ist.

Behufs Titration von chromsaurem Salz wird eine gewogene Probe gelöst und mit einer überschüssigen Menge von Baryumchloridlösung von bekanntem Gehalte versetzt und der Ueberschuss der letzteren in obiger Weise mit der titrirten Kaliumchromatlösung zurückbestimmt.

Auch zu einer indirecten Bestimmung von gebundener Schwefelsäure ist die Methode verwendbar, indem man die Lösung des neutralen Sulfats mit überschüssiger titrirter Chlorbaryumlösung versetzt und den Ueberschuss mit Kaliumchromat zurücktitirt.

**Ueber die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat**, insbesondere nach der Molybdänmethode, hat Hugo Neubauer<sup>3)</sup> eine grössere Arbeit veröffentlicht.

Die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat nach vorheriger Abscheidung durch Ammoniummolybdat geschieht meistens

---

1) American Journal of Science **45**, 399; vom Verfasser eingesandt.

2) Pharm. Zeitung **35**, 372. — Zeitschrift d. allgem. österreich. Apotheker-Vereins **44**, 425.

3) Inaugural-Dissertation, Rostock 1893. (Leopold Voss, Hamburg.)