

Über die Einschließung von Baryumchlorid durch Baryumsulfat.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und HARRY GEORGE PARKER.¹

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, daß das Baryumsulfat die Eigenschaft besitzt, bei seiner Fällung andere Substanzen mit sich zu reißen. Viele Analytiker untersuchten seither mit mehr oder weniger Genauigkeit die Bedingungen, von welcher diese Einschließung in verschiedenen Fällen abhängt, und suchten den Fehler, den dieselbe in analytischen Resultaten verursacht, möglichst zu eliminieren.² FRESSENIUS fand schon vor langer Zeit, daß einige der eingeschlossenen Salze, welche durch anhaltendes Waschen des frisch gefällten Baryumsulfats nicht beseitigt werden konnten, nach dem Glühen des Niederschlages doch teilweise von Wasser oder Säure gelöst wurden. Neuerdings hat J. J. PHINNEY³ gezeigt, daß bisweilen, vielleicht stets, diese Reinigungsart nicht vollständig ist. Es ist daher wohl von Wichtigkeit, eine neue Methode aufzufinden, welche zufriedenstellendere Resultate liefert. Wie FRESSENIUS⁴ schon vor langer Zeit festgestellt hat, ist es nicht genau, das Sulfat in Schwefelsäure zu lösen, wenn der Niederschlag Baryumsalze einschließt.

Schon lange hat man den Einfluß von Baryumchlorid, welches gewöhnlich zur Fällung der Schwefelsäure verwandt wird, beobachtet, und in den meisten Werken über quantitative Analyse wird vorgeschrieben, das Baryumchlorid zur Schwefelsäure zu gießen und nicht umgekehrt. Selbstverständlich ist diese Vorsichtsmaßregel

¹ Nach dem Manuskript der Verfasser deutsch von K. BAUMGÄRTEL in München.

² Eine teilweise Bibliographie des Gegenstandes giebt M. RIPPER, *Diese Zeitschr.* **2**, 36. Vergl. auch JANNASCH und RICHARDS, *Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **39**, 321; **40**, 236. E. A. SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) **10**, 425. LUNGE, *Journ. prakt. Chem.* **40**, 239. F. W. MAR, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] **41**, 288. P. E. BROWNING, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] **45**, 399. J. J. PHINNEY, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] **45**, 468. RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* **26**, 258; **29**, 67 etc.

³ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] **45**, 468.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.* **9**, 52.

nur angeraten, um obigen Fehler möglichst zu vermeiden. Ebenso ist allgemein bekannt, daß die Einschließung eine bedeutendere ist und infolgedessen zu hohe Resultate gefunden werden, wenn der Niederschlag beim Glühen zusammenschmilzt. Aber es ist bisher weder eine systematische Bestimmungsreihe zur Feststellung der günstigsten Bedingungen ausgeführt, noch eine exakte Methode aufgefunden, durch welche der Fehler vollständig eliminiert wird. In letzterer Absicht unternahmen wir diese Arbeit.

Während der ausführlichen, vor einigen Jahren abgeschlossenen Arbeit über das Atomgewicht des Kupfers¹ wurde versucht, die Schwefelsäure im Kupfersulfat nach der gewöhnlichen Methode zu bestimmen. Um den durch Einschlufs von Baryumchlorid bedingten Fehler im Resultat auszugleichen, wurde der Niederschlag nach dem Wägen in reinem Natriumkarbonat geschmolzen und in der wässerigen Lösung der Schmelze das Chlor bestimmt, als Baryumchlorid berechnet und von dem Gesamtgewicht des Niederschlages subtrahiert. Das so erhaltene Resultat wurde noch durch zwei entgegengesetzt wirkende Fehler beeinflusst, durch die Löslichkeit des Baryumsulfats und das ungenaue Atomgewicht des Baryums; aber die Methode schien brauchbar zu sein und die lange gehegte Absicht, sie eingehender zu prüfen, wurde jetzt schliesslich ausgeführt.

Der Zweck vorliegender Arbeit war also folgender:

1. Es sollte festgestellt werden, ob eine genaue Bestimmung der Schwefelsäure dadurch erreicht werden könnte, daß man von dem Gewicht des Baryumsulfates das des in ihm gefundenen Baryumchlorids abzieht, und

2. sollten die Bedingungen gefunden, welche die Einschließung von Baryumchlorid verursachen, und somit der Weg gegeben werden, auf dem der Fehler am besten gänzlich vermieden werden kann.

Als Ausgangsmaterial diente eine Normallösung reiner Schwefelsäure (mit einem Gehalt von 3.2⁰/₀ H₂SO₄), von welcher Proben in fest verschließbare leichte Glasflaschen eingewogen wurden. Das zur Fällung benutzte Baryumchlorid war durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt werden; es wurde ebenfalls in Form einer Normallösung in den erforderlichen Mengen verwandt. Ebenso wurde das Natriumkarbonat öfters umkrystallisiert, und wie die Salpetersäure und alle zur Chlorbestimmung verwandten Reagentien auf einen eventuellen Chlorgehalt geprüft. Die verwandten platinirten Messing-

¹ Diese Zeitschr. 1, 150.

gewichte wurden mit großer Sorgfalt justiert und alle Gewichte auf das Vakuum reduziert. Bei jeder Analyse wurde das berechnete Gewicht der Filterasche in Abzug gebracht, überhaupt jede bei gewöhnlichen analytischen Arbeiten befolgte Vorsichtsmaßregel beobachtet, um die größtmögliche Genauigkeit zu erzielen. Es ist angebracht, zuerst die Versuche zu besprechen, die den wahren Gehalt der sauren Normallösung bestimmten, obgleich dieselben erst im späteren Verlauf der Arbeit gemacht wurden, nachdem eine größere Erfahrung in der Methode selbst gewonnen war.

Um eine von der zu prüfenden Methode gänzlich verschiedene Kontrolle zu haben, wurde der Gehalt der Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt. Abgewogene Portionen der Lösung wurden mit gewogenen Mengen völlig reinen, schwach geglühten Natriumkarbonats, das in Platingefäßen 10mal nach einander umkrystallisiert worden war, fast neutralisiert. Die Neutralisation geschah in verdünnten Lösungen, so daß kein Substanzverlust durch Aufschäumen erfolgen konnte. Die verdünnten Lösungen wurden dann in Platinschalen auf ein kleines Volumen eingedampft, und der geringe, zur vollständigen Neutralisation erforderliche Rest Soda aus der verdünnten Normallösung zugefügt, wobei Methylorange als Indikator diente. Dieses Verfahren giebt leicht genaue Resultate innerhalb einer Fehlergrenze von $\frac{1}{100}\%$ (1:10000) und war ursprünglich für die Arbeit über Kupfer bestimmt.

I. 18.6132 g Schwefelsäurelösung erforderten 0.6254 g trockener Soda und 12.30 ccm Normalsodalösung (1 ccm = 0.001793 g Na_2CO_3) oder insgesamt 0.6475 g zur Neutralisation.

II. 20.3966 g Schwefelsäurelösung erforderten 0.6761 g trockener Soda und 18.50 ccm Normalsodalösung, insgesamt 0.7092 g zur Neutralisation.

Die Resultate dieser vollkommen identischen Analysen ergeben einen Gehalt von 3.214 % H_2SO_4 für die Schwefelsäurelösung. Nun war es von Wert, zu bestimmen, ob unter den günstigsten Bedingungen ähnliche Resultate durch die gewöhnliche Fällungsmethode erhalten werden konnten. Es wurden dabei alle später erörterten Vorsichtsmaßregeln beobachtet, um die Einschließung von Baryumchlorid auf ein Minimum zu beschränken und nur ein ganz geringer Überschufs von Baryumchlorid angewandt. Die Niederschläge wurden nach längerem Stehen mit der gerade genügenden Menge frisch destillierten Wassers gewaschen, um sie von jeder Spur Säure zu befreien, die Filtrate (je ca. 130 ccm) auf ein ganz kleines Volumen in Platinschalen eingedampft, längere Zeit stehen gelassen und durch kleine

Filterchen gegossen, um das gelöst gebliebene Baryumsulfat zu sammeln. Endlich wurde der ganze Niederschlag mit reinem Natriumkarbonat geschmolzen, die wässrige Lösung der Schmelze mit Salpetersäure angesäuert, das Chlor als Chlorsilber gefällt, in einem Goochtiiegel gesammelt und gewogen.

III. 10.2107 g Lösung gaben 0.7804 g unreines Baryumsulfat, nachdem es auf ein ausgewaschenes Filter gebracht und nach der Methode von BUNSEN geglüht worden war. Im Filtrat wurden noch 0.0011 g Niederschlag gefunden und nur 0.0007 g Chlorsilber erhalten.

IV. 10.2189 g Lösung ergaben 0.7821 g Niederschlag, wenn man ihn in einen Goochtiiegel brachte und glühte.¹ Die Filtrate ergaben noch 0.0017 g, während man zusammen 0.0024 g Chlorsilber fand.

Wird in diesen beiden Bestimmungen das eingeschlossene Baryumchlorid nicht abgezogen, so ergeben die Resultate einen Gehalt von 3.215 resp. 3.221% H_2SO_4 für die Lösung. Wird jedoch der Fehler berücksichtigt, so werden sie auf 3.213 und 3.215% reduziert, und der Durchschnitt dieser verbesserten Resultate 3.214% ist genau dem durch Alkalimetrie gefundenen gleich.

Aus diesen Analysen ergeben sich augenscheinlich drei Thatsachen:

1. daß die vorgeschlagene Methode genaue und übereinstimmende Resultate liefern kann, wenn die Einschließung von $BaCl_2$ nur gering ist;

2. daß die Löslichkeit des Baryumsulfats leicht einen Fehler von etwa $\frac{1}{5}$ % verursacht, wenn diese Löslichkeit auch auf ein Minimum reduziert ist, und

3. daß der Gehalt der analysierten Normallösung sehr nahe 3.214% ist.

Indes zeigen diese Versuche nicht, daß die Methode auch richtige Resultate gibt, sobald die Einschließung größer ist, auch erklären sie nicht, welche Umstände diese Verunreinigung herbeiführen. Die erste dieser weiteren Fragen, welche auf einen etwaigen Chlorverlust des Baryumchlorids beim Glühen an der Luft fußt, möge zuerst erörtert werden.

Bei der folgenden Reihe von 17 Versuchen wurde die Fällung des Baryumsulfats wie gewöhnlich sehr nahe beim Siedepunkt der Lösungen vorgenommen. Die Niederschläge wurden vor dem Filtrieren ungefähr 1 Stunde digeriert und jeder mit fast 1 l siedenden

¹ Wenn guter Asbest verwandt wird — er ist nicht immer leicht zu erhalten —, eignet sich der Goochtiiegel vorzüglich für diesen Zweck. Vergl. JANNASCH und RICHARDS, MAR, BROWNING und PHINNEY etc. RIPPER muß eine schlechte Qualität Asbest gebraucht haben. (*Diese Zeitschr.* 2, 36.)

den Wassers gewaschen. Das Baryumsulfat wurde immer mit dem Filter verglüht; wenn die ganze Papiermasse durch mäßige Hitze verkohlt wird, bevor man lebhaftere Verbrennung eintreten läßt, ist keine bedeutende Verschlechterung des Resultates durch Reduktion zu befürchten. Zum Beweise wurden zwei mit ihren Filtern verglühte Niederschläge mit wenig Schwefelsäure behandelt und abermals verglüht; eine Gewichtszunahme fand beide Male nicht statt. Ein Vergleich von Analyse III mit Analyse IV lehrt dasselbe: das eine Mal wurde der Niederschlag wie gewöhnlich behandelt, während er im zweiten Falle in einem geschützten Goochtiiegel verglüht wurde, in welchem eine Reduktion unmöglich war.¹

Nach dem Wägen des Niederschlages wurde das beigemengte Chlorid nach der in Analyse III und IV angewendeten Methode bestimmt. Die Resultate sind folgende:

Reihe I.

No. der Analyse	Gewicht der an- gewandten Lösung in g	Gemischter Niederschlag	Gefundenes AgCl	Gramme H ₂ SO ₄ auf 10 g Lösung	
				nicht- korrigiert	korrigiert
5	12.1626	0.9262	0.0025	0.3198	0.3193
6	11.6573	0.8913	0.0032	0.3211	0.3203
7	13.4319	1.0306	0.0091	0.3223	0.3202
8	11.8821	0.9096	0.0071	0.3215	0.3197
9	10.1826	0.7866	0.0143	0.3244	0.3202
10	10.1820	0.7844	0.0137	0.3236	0.3194
11	10.1962	0.7881	0.0152	0.3247	0.3201
12	10.2144	0.7870	0.0149	0.3236	0.3192
13	10.2030	0.7887	0.0133	0.3246	0.3207
14	10.1920	0.7800	0.0039	0.3214	0.3202
15	10.2454	0.7853	0.0032	0.3219	0.3209
16	10.2470	0.7840	0.0039	0.3214	0.3202
17	10.2214	0.7828	0.0046	0.3216	0.3203
18	10.1846	0.7789	0.0039	0.3212	0.3200
19	10.1846	0.7788	0.0042	0.3212	0.3199
20	10.2286	0.7850	0.0057	0.3223	0.3206
21	10.2166	0.7812	0.0052	0.3212	0.3196

Mittel: 0.3200

Wirklicher Gehalt an H₂SO₄: 0.3214

¹ Diese Beobachtung stimmt mit derjenigen von M. RIPPER nicht überein. (*Diese Zeitschr.* 2, 36.) Vielleicht nahm RIPPER seine Verbrennung bei höherer

Die Gründe für die Verschiedenheit der aus der Tabelle ersichtlichen eingeschlossenen Baryumchloridmengen werden später erörtert werden. Es genügt hier der Hinweis, daß in der unkorrigierten Kolonne der Wert zwischen 0.3198 g (Analyse 1) und 0.3247 g (Analyse 8) schwankt oder 1.77 % beträgt, während die korrigierte Kolonne eine größte Differenz von nur 0.53 % aufzuweisen hat (0.3192 g in Analyse 12 gegen 0.3209 g in Analyse 15). Die 17 Analysen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, eine mit bedeutendem Einschlufs und dem korrigierten Mittelwert 0.3199 g (No. 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), und eine mit geringem Einschlufs und dem korrigierten Mittelwert 0.3201 g (No. 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21). Die fast genaue Übereinstimmung dieser Mittelwerte beweist zur Genüge, daß die Methode befriedigende Resultate auch bei sehr beträchtlichem Einschlufs liefern kann, und somit, daß keine wesentlichen Mengen des im Baryumsulfat eingeschlossenen Chlors beim Glühen entweichen.

Die einzelnen Abweichungen sind zweifelsohne hauptsächlich durch die Löslichkeit des Baryumsulfats in saurer Lösung verursacht, daher kommt auch das Fehlen von fast $\frac{1}{2}$ % im schließlichen Mittelwert. In den Analysen 14, 15, 16 und 17, bei denen der Mittelwert höher als bei den anderen ist, wurde ein großer Überschufs von Baryumchlorid angewandt, welches jedenfalls die Löslichkeit des Sulfats vermindert. Der in Lösung verbliebene Rest wurde bei keiner Analyse bestimmt, weil die Resultate den Erfolg der gewöhnlichen analytischen Methode zeigen sollten, und sich besser untereinander als mit den Ergebnissen einer absolut sicheren Methode vergleichen liefsen.

Überdies ist die Beobachtung interessant, daß der von der Einschließung herrührende Fehler gewöhnlich beinahe den durch die Löslichkeit des Sulfats verursachten aufwiegt, so daß das schließliche unkorrigierte Resultat dem wahren Gewicht beinahe gleich kommt; man muß den Niederschlag zu dem Zwecke nur mit der gehörigen Sorgfalt behandeln, wie es in den Analysen 14 bis 20 geschehen ist. Der Durchschnitt der unkorrigierten Resultate beträgt 0.3215 statt 0.3214 g.

Da das aus 0.8 g Baryumsulfat erhaltene Chlorsilber zwischen 0.0005 g (No. 3) und 0.0152 g (No. 10) variierte, so war es wichtig,

Temperatur vor. Jedenfalls bemerkt er mit Recht, daß eine geringe Reduktion bei seiner Arbeit eine viel bedeutendere Differenz verursacht, als bei der unsrigen.

die genauen Bedingungen der Einschließung zu bestimmen, der Zweck mehrerer der oben angeführten Analysen. Die beiden Analysen 18 und 19 können als Typen für die gewöhnliche Arbeitsmethode gelten. Das Volumen der Schwefelsäure betrug etwa 50, das des Baryumchlorids etwa 20 ccm, letzteres war im geringen Überschufs vorhanden und wurde allmählich in die erstere Lösung eingegossen.

Reihe II.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
18	0.7789	0.0039	0.0050
19	0.7788	0.0042	0.0054
Mittel:			0.0052

Um zu bestimmen, ob ein Überschufs von Baryumchlorid die Einschließung erhöht, wurde eine ähnliche Bestimmungsreihe mit der doppelten zur Fällung erforderlichen Menge Baryumchlorid ausgeführt:

Reihe III.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
14	0.7800	0.0039	0.0050
15	0.7853	0.0032	0.0041
16	0.7840	0.0039	0.0059
17	0.7828	0.0046	0.0050
Mittel:			0.0050

Da dieses Mittel nicht gröfser als das vorhergehende (0.0052) ist, so konnte nach der vollendeten Fällung keine Einschließung stattgefunden haben, und die einzige Wirkung des überschüssigen Baryumchlorids war die Verminderung der Löslichkeit des Niederschlages (siehe S. 418). In der nächsten Reihe wurde die Schwefelsäure zum Baryumchlorid anstatt umgekehrt gegossen:

Reihe IV.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
9	0.7866	0.0143	0.0182
10	0.7844	0.0137	0.0175
11	0.7881	0.0152	0.0193
22	0.7832	0.0156	0.0199

Mittel: 0.0187

Mittel von Reihe II und III: 0.0051

Diese Resultate bestätigen die Notwendigkeit der alten Regel, das Baryumsalz immer zum Sulfat zu gießen, wenn diese Regel überhaupt noch einer Bestätigung bedarf.

Bei all diesen Versuchen wurde eine geringe Menge — etwa $\frac{1}{4}$ ccm — starker Salzsäure vor der Fällung zur Schwefelsäure gegeben. Um festzustellen, ob diese Säure von Bedeutung für die Einschließung sei, wurden vier Versuche mit bedeutend gesteigerten Säuremengen ausgeführt. Bei No. 12 und 13 wurden ca. 10 ccm starker Säure zugesetzt, und bei No. 23 und 24 volle 20 ccm. Die ersten beiden wurden längere Zeit stehen gelassen, damit die Niederschläge, welche sich aus stark sauren Lösungen nur langsam abscheiden, Zeit zum Absitzen hatten; die beiden anderen wurden nach 1 Stunde filtriert und zwar mit einem Verlust von 10 % Niederschlag.

Reihe V.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
12	0.7870	0.0149	0.0189
13	0.7887	0.0133	0.0169
23	0.7211	0.0266	0.0369
24	0.7286	0.0223	0.0306

Mittel: 0.0264

Mittel von Reihe II und III: 0.0051

Die Gegenwart freier Salzsäure steigert somit die Einschließung enorm.

Um nun unter sonst gleichen Bedingungen den Einfluß der Verdünnung festzustellen, wurden zwei gleiche Lösungen wie bei Reihe I mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und darin die Fällungen vorgenommen.

Reihe VI.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
25	0.7676	0.0023	0.0030
26	0.7701	0.0024	0.0031
Mittel:			0.0031
Mittel von Reihe II und III:			0.0051

Je verdünnter also die Lösung ist, desto geringer ist die Einschließung, doch nicht in genauer Proportion. Bisher hatte man stets das Fällungsmittel in einem äußerst feinen Strahl unter beständigem Umrühren an der Wand des Becherglases herabfließen lassen. Es hatte sich bei früheren Analysen gezeigt, daß diese Operation ein viel wirksameres Mittel zur Verhütung der Einschließung sei, als der wenn auch noch so langsame Zusatz in einzelnen Tropfen.

Zwei Versuche mit sehr schnellem Zusatz des Chlorbaryums lieferten nachstehende Ergebnisse:

Reihe VII.

No. der Analyse	Gemischter Niederschlag	Chlorsilber	Chlorsilber auf 1 g Niederschlag
20	0.7850	0.0057	0.0073
21	0.7812	0.0052	0.0067
Mittel:			0.0070

Wie zu erwarten war, ist die Verunreinigung hier eine größere als in Reihe II, III und VI, aber geringer als in Reihe IV und V.

Wir haben mit dieser Arbeit nicht beabsichtigt, die Untersuchung auf die Einschließung anderer Chloride auszudehnen, was den Gegenstand naturgemäÙ in hohem Grade komplizieren würde.

Sehr interessant ist die Wahrnehmung, daß die Einschließung eher von der Gegenwart des Chlors, als von der des Baryums abhängt, denn die Salzsäure erhöhte sie fast gerade so wie ein gleichwertiger Überschuß von Baryumchlorid. Sehr interessant ist auch die Tatsache, daß sorgfältig ausgewaschenes chlorbaryumhaltiges Baryumsulfat durch monat- oder jahrelanges Stehen unter reinem Wasser etwas von seiner Verunreinigung verliert. Daraus läßt sich schließen, daß ein sorgfältiges Studium der Erscheinung vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte aus genügenden Aufschluß über das Wesen solcher Einschließungen im allgemeinen geben könnte, und wir hoffen hier eine Sammlung geeigneter Daten für diese Aufgabe erhalten zu haben.¹ Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nur mit der Lösung eines analytischen Problems.

Auf den ersten Blick scheinen die hier erörterten Tatsachen den von F. W. MAR² und P. E. BROWNING festgestellten zu widersprechen. Dieselben empfehlen Anwesenheit starker Salpeter- und Salzsäure bei der Fällung. Indessen ist zu bedenken, daß diese Analytiker das Baryum mit einem Überschuß von H_2SO_4 fällten, und daß daher eine bedeutende Einschließung eine sehr kleine Differenz bei ihrer Analyse verursachte.

Zur Bestimmung von Schwefelsäure aber mit einem Überschuß von Baryum ist nichts nachteiliger als die Zugabe großer Mengen Salzsäure, was nicht nachdrücklich genug hervorgehoben werden kann.

MAR sagt ganz richtig, daß ein großer Überschuß von Schwefelsäure nötig ist, um in stark sauren Lösungen die rasche Fällung alles Baryums zu erreichen. Wenn FRESSENIUS gewußt hätte, daß ein Überschuß eines gleichen Ionen in der Lösung die Löslichkeit eines Niederschlages vermindert, so hätte er wohl nicht die Löslichkeit des Baryumsulfats in einer konz. Lösung von Baryumchlorid mit seiner Löslichkeit in reinem,³ oder freie Salzsäure enthaltendem Wasser verwechselt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind:

1. Die Einschließung von Baryumchlorid durch Baryumsulfat verursacht bedeutende Fehler.

2. Die Einschließung ist bedeutender in konzentrierten als in verdünnten Lösungen, größer bei Gegenwart als bei Abwesenheit

¹ Über die Behandlung eines analogen Gegenstandes siehe E. A. SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 425.

² *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] **41**, 288; **45**, 399.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* **9**, 52.

von Salzsäure, und größer, wenn man das Sulfat zum Baryum fügt als umgekehrt.

3. Unter den gewöhnlichen Bedingungen sorgfältiger Fällung bei Gegenwart einer geringen Menge freier Säure wird der durch Einschließung entstehende Fehler beinahe durch die Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser oder Säuren ausgeglichen; diese Löslichkeit muß bei sorgfältigem Arbeiten berücksichtigt werden.

4. Der aus dieser Einschließung entstehende Fehler kann mit großer Genauigkeit korrigiert werden, wenn man das vom Niederschlag festgehaltene Chlor bestimmt, und das Gewicht des entsprechenden Chlorbaryums von dem Gesamtgewicht des Niederschlages abzieht.

Die Einschließung von Eisen und anderen Substanzen durch Baryumsulfat wird im hiesigen Laboratorium weiter studiert.

Cambridge, Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1895.
