

Zur Untersuchung von technischem Barythydrat.

Von

E. Hintz und H. Weber.

In einer Probe technischen Barythydrats, welche uns zur Untersuchung vorlag, fanden wir bei der qualitativen Analyse neben Barythydrat kohlensauren Baryt, schwefelsauren Baryt und unterschwefligsauren Baryt, ferner geringe Mengen von Schwefelbaryum und schwefligsaurem Baryt.

Zu dem Nachweis des schwefligsauren Baryts wurde die ursprüngliche Substanz mit Wasser ausgezogen. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthält dann sämmtlichen kohlensauren, schwefelsauren und schwefligsauren Baryt, während der unterschwefligsaure Baryt zum Theil in die Wasserlösung übergeht, zum Theil in dem Rückstande verbleibt. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde daher durch Kochen mit kohlensaurem Natron umgesetzt und das alkalische Filtrat in der Weise auf schweflige Säure geprüft, dass man die Lösung nach dem Neutralisiren mit Essigsäure zu einer mit sehr wenig Nitroprussidnatrium vermischten Zinkvitriollösung hinzufügte. Die direct und auf weiteren Zusatz von Ferrocyankaliumlösung eintretende rothe Färbung bewies das Vorhandensein von schwefliger Säure in geringer Menge. Von der für die spätere quantitative Untersuchung wichtigen Thatsache, dass in die Wasserlösung kein schwefligsaurer Baryt übergeht, überzeugten wir uns, indem wir zunächst das in derselben vorhandene Schwefelbaryum durch vorsichtigen Zusatz von alkalischer Bleilösung abschieden und in dem Filtrate dann nach Neutralisiren mit Essigsäure wie oben auf die Gegenwart von schwefliger Säure prüften.

Der unterschwefligsaure Baryt wurde in der Weise nachgewiesen, dass man zunächst den wässerigen Auszug der ursprünglichen Substanz tropfenweise mit alkalischer Bleilösung fällte, so das gelöste Schwefelbaryum unschädlich machte und nun an dem Verhalten des Filtrats gegen salpetersaures Silberoxyd das Vorhandensein von unterschwefligsaurem Baryt erkannte.

Bei der Ausführung der quantitativen Analyse mussten wir also der Thatsache Rechnung tragen, dass, wenn man die ursprüngliche Substanz mit Wasser auszieht, in die Wasserlösung Barythydrat und Schwefel-

baryum vollständig, unterschwefligsaurer Baryt aber nur theilweise übergehen, während in dem Rückstande schwefelsaurer, kohlensaurer und schwefligsaurer Baryt vollständig neben gewissen Antheilen unterschwefligsauren Baryts verbleiben.

I. Bestimmung des Schwefelbaryums und des Barythydrats.

Etwa 20 g Barythydrat wurden in einem gewogenen $\frac{1}{2}$ Literkolben in heissem, ausgekochtem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wurde bis zur Marke mit kaltem, ausgekochtem Wasser aufgefüllt, der Kolben sammt Inhalt gewogen, verstopft und die Lösung gut umgeschüttelt. Um ein vollkommenes Absitzen des ungelösten Antheils zu erzielen, wurde der Kolben längere Zeit ruhig stehen gelassen.

1) 50 cc der durch Absitzenlassen geklärten Lösung wurden gewogen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die entsprechend verdünnte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der abgeschiedene schwefelsaure Baryt unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaassregeln bestimmt. Man erfährt in dieser Weise die Gesammtmenge des Baryts, welcher in Form von in Wasser löslichen Verbindungen vorhanden ist.

2) 250 cc der durch Absitzenlassen geklärten Lösung wurden in reine Kalilauge, der man einige Tropfen einer Lösung von essigsauerm Bleioxyd zugesetzt hatte, eingegossen. Es bildete sich eine geringe Menge Schwefelblei, welche mit dem sich abscheidenden kohlensauren Baryt abfiltrirt und vollständig ausgewaschen wurde. Das Filtrat verwahrte man zum Zweck der Bestimmung des in Lösung befindlichen unterschwefligsauren Baryts. Den kleinen Niederschlag behandelte man mit einigen Tropfen Bromsalzsäure und erhielt so aus dem in dem Niederschlage neben kohlensaurem Baryt vorhandenen Schwefelblei schwefelsauren Baryt. Derselbe wurde ausgewaschen und gewogen. Aus der Menge des so gefundenen schwefelsauren Baryts lässt sich das vorhandene Schwefelbaryum ableiten.

Bei dieser Bestimmung des Schwefelbaryums sind jedoch folgende Vorsichtsmaassregeln zu beachten:

a. Bei dem Eintragen der Lösung in die alkalische Bleilösung muss Kalilauge in genügender Menge vorhanden sein, damit eine Bildung von unterschwefligsaurem Bleioxyd sicher vermieden wird.

b. Der zur Wägung gelangende schwefelsaure Baryt kann unter Umständen durch schwefelsaures Bleioxyd verunreinigt sein, was besonders bei dem Vorhandensein grösserer Mengen von Schwefelbaryum in Betracht zu ziehen ist.

In solchen Fällen muss man den erhaltenen schwefelsauren Baryt mit kohlensaurem Natron schmelzen und die Schwefelsäure aus der Wasserlösung der Schmelze, nach dem Entfernen des Bleis durch Einleiten von Kohlensäure, wieder abscheiden. Selbstverständlich ist dann die in dieser Weise gefundene Menge von schwefelsaurem Baryt der Berechnung des Schwefelbaryums zu Grunde zu legen.

3) Die in 2 erhaltene, von der Fällung mit alkalischer Bleilösung abfiltrirte Flüssigkeit, wurde mit Bromsalzsäure versetzt bis zur schwachen Braunfärbung. Hierdurch entstand ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher dem in die Wasserlösung übergegangenen unterschweifligsauren Baryt entspricht. Auch dieser Niederschlag muss, wenn derselbe bleihaltig ist, vor der Wägung durch Umschmelzen gereinigt werden.

Addirt man den Baryt, welcher dem in die Wasserlösung übergegangenen unterschweifligsauren Baryt entspricht, zu demjenigen, welcher sich aus dem gefundenen Schwefelbaryum ableitet, und zieht die Summe beider von der in 1 gefundenen Gesamtmenge des in wasserlöslicher Form vorhandenen Baryts ab, so erfährt man die Menge des Baryts, welcher in Form von Barythydrat vorhanden ist.

II. Bestimmung des schwefelsauren Baryts.

5 g der ursprünglichen Substanz wurden in einem Kolben im Kohlensäurestrom mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht, um alle sich entbindende schweflige Säure auszutreiben. Ohne das Gelöste von dem Ungelösten zu trennen, wurde der Kolbeninhalt dann in eine Porzellanschale gespült und in derselben zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser und wenigen Tropfen Salzsäure aufgenommen und der ungelöst bleibende schwefelsaure Baryt abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Aus der Wasserlösung der Schmelze wurde die Schwefelsäure wieder als schwefelsaurer Baryt abgeschieden, dessen Gewicht die Menge des vorhandenen schwefelsauren Baryts angibt.

III. Bestimmung des unterschwefligsauren und des schwefligsauren Baryts.

Etwa 10 g der ursprünglichen Substanz wurden mit Wasser behandelt. Der unlösliche Rückstand wurde von der Lösung durch Filtration und Auswaschen getrennt.

Die Wasserlösung wurde zunächst zur Beseitigung des in der Lösung befindlichen Schwefelbaryums mit alkalischer Bleilösung gefällt. *) In dem Filtrate dieser Fällung ermittelte man dann die Menge des in der Wasserlösung befindlichen unterschwefligsauren Baryts in der unter I. 3 angegebenen Weise.

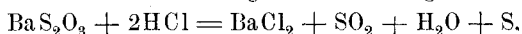
Der in Wasser unlösliche Rückstand enthielt nun neben schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt sämtlichen vorhandenen schwefligsauren Baryt und den Rest des unterschwefligsauren Baryts. Man brachte denselben in einen Kolben, welcher mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. In die eine Bohrung des Stopfens war ein aufsteigender Kühler eingesetzt, welcher mit zwei Bromsalzsäure enthaltenden Pélilot'schen Röhren in Verbindung stand; die andere Bohrung des Stopfens vermittelte luftdicht die Verbindung mit einem zweiten Kolben, in welchem sich eine gewisse Menge verdünnter Salzsäure befand, und an den sich ein Kohlensäureapparat anschloss. Es war also möglich, ständig Kohlensäure durch den Apparat durchzuleiten, und durch tieferes Einsenken einer in den Stopfen des zweiten Kolbens auf- und abschiebbar eingesetzten Glasröhre verdünnte Salzsäure in den ersten Kolben hinüber zu drücken.

Zu dem in Wasser unlöslichen Rückstande wurde nun in dem Apparate, nachdem die Luft aus demselben durch Kohlensäure ausgetrieben war, in der angedeuteten Weise verdünnte Salzsäure gefügt und die Zersetzung durch Kochen beendet. Die sich entwickelnde schweflige Säure wurde in den mit Bromsalzsäure beschickten Röhren aufgefangen, indem während der Operation fortwährend ein Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet wurde.

Zur Bestimmung der durch die Bromsalzsäure in Schwefelsäure umgewandelten schwefligen Säure wurde der Inhalt der Pélilot'schen Röhren auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Chlorbaryum gefällt und der abgeschie-

*) Selbstverständlich kann man hier auch eben so gut wie in I. 2 das vorhandene Schwefelbaryum bestimmen.

dene schwefelsaure Baryt abfiltrirt, ausgewaschen, gegläht und gewogen. Die bei der Zersetzung des in Wasser unlöslichen Rückstandes mit Salzsäure entwickelte schweflige Säure stammte bei der vorliegenden Substanz nur zum kleinsten Theil aus dem vorhandenen schwefligsauren Baryt, zum grössten Theil aber aus dem unterschwefligsauren Baryt, aus welchem sie unter Abscheidung von Schwefel gebildet worden war:



Um diesen abgeschiedenen Schwefel und damit die vorhandene unterschweflige Säure zu bestimmen, versetzte man den Inhalt des Kolbens mit Bromsalzsäure und verdampfte zur Trockne. Der Rückstand, mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen, lieferte nach dem Filtriren und Auswaschen einen unreinen schwefelsauren Baryt, welcher umgeschmolzen und nochmals abgeschieden werden musste. Der so sich ergebende schwefelsaure Baryt stammt aber nicht nur aus dem durch Zersetzung des unterschwefligsauren Baryts mit Salzsäure abgeschiedenen Schwefel, sondern enthält auch den bereits in der ursprünglichen Substanz vorhanden gewesenen schwefelsauren Baryt. Man muss also den in II. bestimmten schwefelsauren Baryt in entsprechender Weise in Abzug bringen und kann dann aus der Differenz den unterschwefligsauren Baryt berechnen, welcher in dem in Wasser unlöslichen Rückstande verblieben war.

Bei der Zersetzung des unterschwefligsauren Baryts durch Salzsäure wird genau die Hälfte des Schwefels als solcher abgeschieden, während die andere Hälfte als schweflige Säure entweicht und in der vorgelegten Bromsalzsäure aufgefangen wird. Man kann daher den aus dem abgeschiedenen Schwefel erhaltenen schwefelsauren Baryt einfach von dem aus der Bromsalzsäure sich ergebenden in Abzug bringen, um diejenige Menge von schwefelsaurem Baryt zu erfahren, welche dem vorhandenen schwefligsauren Baryt entspricht.

IV. Bestimmung des kohlensauren Baryts.

Die Bestimmung der Kohlensäure in der ursprünglichen Substanz wurde unter Anwendung des bekannten Röhrenapparates ausgeführt. *)

Etwa 10 g der Substanz wurden mit etwas Wasser und einer starken Lösung von übermangansaurem Kali in den Entwicklungskolben gebracht. Die Kohlensäure wurde durch Kochen mit verdünnter Sal-

*) R. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 1, 449.

petersäure in Freiheit gesetzt. Um etwa auftretende schweflige Säure zurückzuhalten, füllte man die erste Röhre des Apparats mit Bimssteinstückchen, welche mit einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali getränkt waren.

Nach obigem Verfahren ergab sich für die untersuchte Substanz folgende Zusammensetzung:

Barythydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. . .	94,31 %
Schwefelsaurer Baryt	0,52 «
Schwefligsaurer Baryt	0,07 «
Unterschwefligsaurer Baryt	0,70 «
Kohlensaurer Baryt	1,75 «
Schwefelbaryum	0,04 «

Abgesehen von der Bestimmung des schwefelsauren und kohlensauren Baryts liessen sich sämtliche Bestimmungen in einer und derselben Probe ausführen, sobald eine Einrichtung getroffen würde, welche ein Filtriren und Auswaschen des in Wasser unlöslichen Rückstands bei vollständigem Abschluss der atmosphärischen, Kohlensäure enthaltenden Luft gestattete.

Die Methode liesse sich in Bezug auf die alleinige Bestimmung des Barythydrats etwas abändern und vielleicht vereinfachen, wenn man bei I. 2 die 250 cc der Lösung direct mit Bromsalzsäure versetzen und so einen schwefelsauren Baryt fällen würde, welcher dem vorhandenen Schwefelbaryum und dem gelösten unterschwefligsauren Baryt entspricht.

Würde man dann bei III., statt wie bei I. 2 angegeben, die Menge des Schwefelbaryums feststellen, so könnte der demselben entsprechende schwefelsaure Baryt von dem Gewicht des aus dem Schwefelbaryum und dem gelösten unterschwefligsauren Baryt entstandenen schwefelsauren Baryts abgezogen werden, und würde der Rest alsdann dem gelösten unterschwefligsauren Baryt entsprechen.

Bei einer Probe technischen Barythydrats würde die maassanalytische Bestimmung des Barythydrats, durch directe Titration der Wasserlösung, von der gewichtsanalytischen Bestimmung nur in sofern abweichen, als erstere von dem vorhandenen Schwefelbaryum, welches bei der Titration mit zur Bestimmung gelangt, beeinflusst wird.