

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 9.

Über eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts.

Von

R. Fresenius und E. Hintz.¹⁾

Die Angaben über die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser, welche die Litteratur aufweist, weichen ausserordentlich von einander ab. Als Belege mögen folgende dienen: In Berzelius, Lehrbuch der Chemie, deutsch von Wöhler 4, 241 (1835) heisst es, er sei in Wasser unlöslich, — in L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Auflage (1848) findet sich die Angabe, er brauche 43000 Th. kaltes Wasser zur Lösung, — in Graham-Otto's Lehrbuch der Chem. 4. Aufl., II, 2, 479 (1863 bis 1872) heisst es, er sei so gut wie unlöslich, — im Dictionnaire de Chimie par Wurtz 1, 510 (1869): er löse sich in 200000 bis 300000 Th. Wasser. Die Untersuchung von R. Fresenius (Z. analyt. Chem. 9, 62 (1870) ergab, dass 1 Th. schwefelsaurer Baryt mehr als 400000 Th. Wasser zur Lösung bedürfe, — in der 6. von Kraut bearbeiteten Auflage von L. Gmelin's Handbuch der Chemie 2, 290 (1886) findet sich ausser der zuletzt erwähnten Angabe auch die, 1 Th. löse sich in 800000 Th. Wasser (Calvert). — Nach Fr. Kohlrausch und Fr. Rose (Sitzungsb. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1893, 453) löst sich bei 18° 1 Th. in 436681, bei 34° in 343642 Th. Wasser, — nach F. Hollemann (Z. f. physikal. Chem. 12, 125) bei 18,4° in 429700, bei 37,7° in 320000 Th. Die drei letztgenannten Forscher berechneten die Löslichkeitsverhältnisse aus dem elektrischen Leitungsvermögen der Lösungen.

Da wir uns nun mit Beantwortung der Frage beschäftigen, woher es kommt, dass bei der Bestimmung der Schwefelsäure durch Fällung als schwefelsaurer Baryt nicht selten erhebliche Differenzen vorkommen, schien es uns geboten, die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser einer neuen Prüfung zu unterwerfen, zumal die von R. Fresenius früher angestellte Untersuchung sich nicht sowohl auf die Löslichkeit in reinem Wasser, als vielmehr auf Wasser bezieht, welches

etwas Salzsäure und Chlorbaryum enthält, also auf eine Flüssigkeit, die den bei Fällung von Schwefelsäure durch Chlorbaryum entstehenden Filtraten entspricht.

Weil aber bei der Bestimmung der Schwefelsäure wie auch des Baryts nicht allein die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in reinem Wasser, sondern auch, zum Beispiel wenn es sich um die Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen handelt, in Chlorammonium- oder Chlornatriumlösungen, sowie in freie Salzsäure oder Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeiten in Betracht kommt, so wurde die Untersuchung auch auf Lösungen ausgedehnt, welche diese Salze und Säuren in verschiedenen Concentrationen enthielten. Ausserdem wurde bei allen Versuchsreihen auf die wichtige Frage Rücksicht genommen, ob und wie sich die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts ändert, wenn Baryt oder Schwefelsäure im Überschuss vorhanden ist.

Zu den Untersuchungen diente eine Auflösung von reinem Ätzbaryt, welche in 1 cc 0,0006567 g Baryt, und eine verdünnte Schwefelsäure, welche in 1 cc 0,0003433 g Schwefelsäureanhydrid enthielt. Beim Vermischen je eines Cubikcentimeters beider Flüssigkeiten musste somit 0,001 g schwefelsaurer Baryt entstehen. Ein Controlversuch, ausgeführt mit je 30 cc, lieferte für je 1 cc 0,00101 g schwefelsauren Baryt.

Die Versuche wurden bei allen Versuchsreihen in der Art ausgeführt, dass man zu 400 cc der Flüssigkeiten, in welchen die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts bestimmt werden sollte, steigende Mengen der Baryt- und Schwefelsäurelösung setzte, und zwar liess man zuerst aus einer Bürette eine abgemessene Menge der Barytlösung einlaufen, rührte gut um, fügte dann ebenfalls mittels einer Bürette das gleiche Volumen der Schwefelsäurelösung zu, mischte wieder und beobachtete, ob und in welcher Zeit sich ein Niederschlag bildete. Nach 24, bez. 72 Stunden, nachdem sich in den Flüssigkeiten Veränderungen nicht mehr wahrnehmen liessen, wurden sowohl die klar gebliebenen Flüssigkeiten, wie die Filtrate derer, in welchen ein Niederschlag entstanden war, bei den Versuchsreihen 1 bis 4 in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte mit verdünnter

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung in Frankfurt a. M. (vgl. d. Z. 1895, 407) von Herrn Geheim. Hofrath R. Fresenius.

Schwefelsäure (1 : 5), die andere Hälfte mit Chlorbaryumlösung (1 : 10) versetzt und nach dem Umrühren die Wirkung der Zusätze beobachtet. In fast gleicher Weise wurde bei den Versuchsreihen 5 und 6 verfahren, nur theilte man die Flüssigkeiten in 4 gleiche Theile und versetzte die Viertel mit verschiedenen Mengen verdünnter Schwefelsäure oder Chlorbaryumlösung.

Bei der Ausführung der in folgenden Tabellen zusammengestellten Versuche wurde beobachtet, dass der sich abscheidende schwefelsaure Baryt je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit, aus welcher er entstand, in amorpher oder krystallinischer Form er-

halten wurde, und ist in den Tabellen unter der Bezeichnung „Ausscheidung“ immer die krystallinische Form zu verstehen. Letztere bildete sich regelmässig zuerst an den mit dem Glasstabe beim Mischen der Flüssigkeiten geriebenen Stellen der Gefässwandung in Gestalt schwacher Linien, die meist nach längerem Stehen deutlicher hervortraten. Bei mikroskopischer Untersuchung zeigten sie sich als aus deutlich ausgebildeten Kryställchen bestehend.

Wir lassen nun die Tabellen folgen, aus denen die Resultate der Untersuchungen zu ersehen sind, und fügen dann die daraus sich ergebenden Schlussfolgerungen an.

1. Versuche bei Abwesenheit fremder Salze. (Wassermenge 400 cc.)

Nummer	Erzeugter schwefelsaurer Baryt mg	Zeitdauer, nach welcher beobachtet wurde	Beschaffenheit der beobachteten Flüssigkeit	Die Hälfte der nach 24 Stunden erhaltenen Flüssigkeiten, bez. Filtrate	
				versetzt mit 1 cc Chlorbaryumlösung (1 : 10)	versetzt mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 5)
1	1	Nach 24 Stunden	klar	Nach 24 Stunden kaum wahrnehmbare Striche am Boden des Becherglases	Nach 15 Minuten sehr schwache Trübung
2	2	"	"	Nach 10 Minuten sehr schwache Trübung	Nach 8 Minuten beginnende Trübung
3	3	"	"	Nach 5 Minuten beginnende Trübung	Nach 2 Minuten deutliche Trübung
4	4	"	"	Nach 2 Minuten beginnende Trübung	Nach ½ Minute deutlich getrübt
5	5	"	Kaum sichtbare Ausscheidung	Nach 1 ½ Minuten beginnende Trübung	Nach ½ Minute deutlich getrübt
6	6	"	Ganz geringe Ausscheidung	Nach 1 Minute beginnende Trübung	Nach ½ Minute deutlich getrübt
7	8	Nach 4 Stunden Nach 24 Stunden	Kaum bemerkbare Opalescenz Sehr geringer Niederschlag	Nach 3 Minuten beginnende Trübung	Nach 1 Minute beginnende Trübung
8	10	Nach 20 Minuten Nach 4 Stunden	Sehr schwache Opalescenz Sehr geringer Niederschlag	Nach 4 Minuten beginnende Trübung	Nach 1 Minute beginnende Trübung

2. Versuche bei Gegenwart von Chlorammonium. (400 cc einer 10proc. Lösung.)

Nummer	Erzeugter schwefelsaurer Baryt mg	Zeitdauer, nach welcher beobachtet wurde	Beschaffenheit der beobachteten Flüssigkeit	Die Hälfte der nach 72 Stunden erhaltenen Flüssigkeiten, bez. Filtrate	
				versetzt mit 1 bis 4 cc Chlorbaryumlösung (1 : 10)	versetzt mit 1 bis 4 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 5)
1	1	Nach 72 Stunden	klar	+ 1 und + weitere 4 cc, auch nach 36 Stunden keine Ausscheidung	+ 1 cc, keine Änderung, + weitere 4 cc, nach 16 Stunden minimale Ausscheidung
2	2	"	"	"	+ 1 cc, keine Änderung, + weitere 4 cc, nach 4 Stunden minimale Ausscheidung, nach 16 Stunden ganz geringer Niederschlag
3	4	"	"	"	+ 1 cc, nach 5 Minuten beginnende Ausscheidung, nach 16 Std. schwache Trübung

Nummer	Erzeugter schwefelsaurer Baryt mg	Zeitdauer, nach welcher beobachtet wurde	Beschaffenheit der beobachteten Flüssigkeit	Die Hälfte der nach 72 Stunden erhaltenen Flüssigkeiten, bez. Filtrate	
				versetzt mit 1 bis 4 cc Chlorbaryumlösung (1:10)	versetzt mit 1 bis 4 cc verdünnter Schwefelsäure (1:5)
4	6	Nach 72 Stunden	klar	+ 1 und + weitere 4 cc, auch nach 36 Stunden keine Ausscheidung	+ 1 cc, nach 5 Min. sehr schwache, nach 20 Min. schwache Trübung
5	8	"	"	"	+ 1 cc, nach 2 Min. schwache, nach 15 Min. deutliche Trüb.
6	10	"	"	+ 1 cc, keine Änderung, + weitere 4 cc, nach 36 Stunden ganz geringe Ausscheidung	+ 1 cc, nach 1 Min. schwache Trübung, nach 10 Min. ganze Flüssigkeit deutlich trüb
7	20	"	"	+ 1 cc, keine Änderung nach 16 Stunden, + 4 cc, nach ½ Stunde schwache Ausscheidung, nach 6 Stunden geringer Niederschlag	+ 1 cc, nach ¼ Minute schwache Trübung, nach 5 Min. ganze Flüssigkeit stark getrübt
8	50	"	"	+ 1 cc, nach 3 Stunden beginnende, nach 16 Stunden deutliche Ausscheidung	+ 1 cc, sofortige, rasch stärker werdende Trübung
9	100	Nach 2 Stunden Nach 72 Stunden	Beginnende Ausscheidung Deutliche Ausscheidung	+ 1 cc, nach 3 Stunden schwache, nach 16 Stunden sehr deutliche krystallinische Ausscheidung	+ 1 cc, nach ½ Min. beginnende, allmählich stärker werdende Trübung

3. Versuche bei Gegenwart von Chlorammonium. (400 cc einer 2,5proc. Lösung.)

Nummer	Erzeugter schwefelsaurer Baryt mg	Zeitdauer, nach welcher beobachtet wurde	Beschaffenheit der beobachteten Flüssigkeit	Die Hälfte der nach 24 Stunden erhaltenen Flüssigkeiten, bez. Filtrate	
				versetzt mit 1 bis 10 cc Chlorbaryumlösung (1:10)	versetzt mit 1 bis 4 cc verdünnter Schwefelsäure (1:5)
1	1	Nach 24 Stunden	klar	+ 1 + 4 + 5 cc, auch nach 8 Stunden keine Ausscheidung	+ 1 cc, nach 6 Min. sehr schwache Ausscheidung
2	2	"	"	"	+ 1 cc, nach 6 Min. schwache Ausscheidung, nach 35 Min. sehr schwache Trübung
3	4	"	"	"	+ 1 cc, nach 2 Min. schwache Ausscheidung, nach 6 Min. schwache Trübung
4	6	"	"	+ 1 cc, keine Änderung nach 6 Stdn., + weitere 4 cc erzeugten nach 20 Min. sehr geringe Trübung	+ 1 cc, nach 1 Min. geringe Ausscheidung, nach 4 Min. schwache Trübung
5	8	"	"	+ 1 cc, keine Änderung nach 6 Stdn., + weitere 4 cc nach 20 Min. Trübung	+ 1 cc, fast sofort beginnende Trübung
6	10	"	"	+ 1 cc, nach 1½ Stunden sehr geringe Ausscheidung, + weitere 4 cc, nach 6 Stdn. zugesetzt, erzeugten nach 20 Minuten Trübung	+ 1 cc, fast sofortige Trübung
7	15	"	"	+ 1 cc, nach 5 Min. deutlich sichtbare Ausscheidung	+ 1 cc, sofortige Trübung
8	20	"	"	+ 1 cc, nach 5 Min. deutliche Ausscheidung	+ 1 cc, sofort starke Trübung
9	40	Nach 2 Stunden Nach 17 Stunden	Beginnende Ausscheidung Deutlich erkennbare Ausscheidung	+ 1 cc, nach 3 Minuten Trübung	+ 1 cc, sofort trüb

4. Versuche bei Gegenwart von Chlornatrium. (400 cc einer 2,5proc. Lösung.)

Nummer	Erzeugter schwefel- saurer Baryt mg	Zeitdauer, nach welcher beobachtet wurde	Beschaffenheit der beobachteten Flüssigkeit	Die Hälfte der nach 16 Stunden erhaltenen Flüssigkeiten, bez. Filtrate	
				versetzt mit 1 bis 10 cc Chlorbaryumlösung (1 : 10)	versetzt mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 5)
1	1	Nach 16 Stunden	klar	+ 1 cc + weitere 4 cc, nach 10 Stdn. keine Änderung	+ 1 cc, nach 30 Min. mini- male Trübung, nach 6 Stdn. geringer Niederschlag
2	2	"	"	"	+ 1 cc, nach 15 Min. be- ginnende schwache Trübung, nach 30 Min. schwacher Niederschlag
3	4	"	"	+ 1 + 4 cc, keine Änderung nach 10 Stdn., + weitere 5 cc, nach 20 Min. geringe Trübung	+ 1 cc, nach 10 Min. deut- liche Trübung
4	6	"	"	+ 1 cc, keine Ausscheidung, + weitere 4 cc nach 6 Stdn. zugesetzt, nach 10 Minuten geringe Trübung	+ 1 cc, nach 10 Min. deut- lich trüb
5	8	"	"	+ 1 cc, nach 4 Stdn. geringe Ausscheidung, + weitere 4 cc nach 20 Min. geringe Trübung	+ 1 cc, nach 5 Min. Trübung
6	10	"	"	+ 1 cc, nach 30 Min. mini- male Trübung, nach 6 Stdn. geringer Niederschlag	+ 1 cc, nach 2 Min. Trübung
7	15	"	"	+ 1 cc, nach 3 Min. be- ginnende, nach 10 Minuten deutliche Trübung	+ 1 cc, sofortige Trübung
8	20	"	"	+ 1 cc, nach 2 Min. Trübung	+ 1 cc, sofortige Trübung
9	40	Nach 10 Minuten Nach 1 Stunde	Beginnende Ausscheidung Schwache Ausscheidung	+ 1 cc, sofort trüb	+ 1 cc, sofort trüb

5. Versuche bei Gegenwart von Salpetersäure. (400 cc einer 10 proc. Säure.)

Nummer	Erzeugter schwefel- saurer Baryt mg	Zeitdauer, nach welcher beobachtet wurde	Beschaffenheit der beobachteten Flüssigkeit	Der vierte Theil der nach 24 Stunden erhaltenen Flüssigkeiten, beziehungsweise Filtrate, versetzt mit Chlorbaryumlösung verdünnter Schwefelsäure			
				(1 : 10)	(1 : 10)	(1 : 5)	(1 : 5)
				4 cc	30 cc	4 cc	30 cc
1	1	Nach 24 Stunden	klar	Nach 24 Stun- den keine Ausscheidung	Nach 24 Stun- den keine Ausscheidung	Nach 24 Stun- den keine Ausscheidung	Nach 35 Min. beginnende sehr schwache Trübung
2	2	"	"	"	"	"	Nach 12 Min. Trübung
3	8	"	"	"	"	Nach 6 Stunden sehr geringe Ausscheidung	Nach 3 Min. beginnende Trübung
4	12	"	"	"	Nach 24 Stun- den sehr geringe Ausscheidung	Nach 30 Min. beginnende Ausscheidung	Nach 2 Min. beginnende Trübung
5	20	"	"	"	Nach 35 Min. beginnende eben sichtbare Trübung	Nach 12 Min. beginnende Trübung	Nach 1 Min. beginnende Trübung
6	50	"	"	Nach 24 Stun- den ganz minimaler Niederschlag	Nach 15 Min. beginnende sehr schwache Trübung	Nach 4 Min. beginnende Trübung	Fast sofortige, rasch stärker werdende Trübung

Nummer	Erzeugter schwefel- saurer Baryt mg	Zeitdauer, nach welcher beobachtet wurde	Beschaffenheit der beobachteten Flüssigkeit	Der vierte Theil der nach 24 Stunden erhaltenen Flüssigkeiten, beziehungsweise Filtrate, versetzt mit Chlorbaryumlösung (1 : 10)				verdünnter Schwefelsäure (1 : 5)	
				4 cc	30 cc	4 cc	30 cc	4 cc	30 cc
7	100	Nach 5 Stunden Nach 24 Stunden	Vollkommen klar Minimale Ausscheidung	Nach 2 Stun- den schwache Ausscheidung	Nach 5 Min. beginnende deutliche Trübung	Nach ½ Min. beginnende Trübung	Sofort deutlich getrübt		

6. Versuche bei Gegenwart von Salzsäure. (400 cc einer 10 proc. Säure.)

1	1	Nach 24 Stunden	klar	Nach 24 Stun- den keine Ausscheidung	Nach 24 Stun- den keine Ausscheidung	Nach 12 Stun- den ganz ge- ringe Aus- scheidung	Nach 10 Min. beginnende Trübung
2	2	"	"	"	"	Nach 20 Min. sehr minimale Trübung	Nach 5 Min. beginnende Trübung
3	8	"	"	"	Nach 1½ Stan- den ganz minimale Ausscheidung	Nach 10 Min. beginnende Trübung	Nach 2 Min. beginnende Trübung
4	12	"	"	"	Nach 1 Stunde 10 Min. mini- male Trübung	Nach 5 Min. beginnende Trübung	Nach 1 Min. beginnende Trübung
5	20	"	"	"	Nach 1 Stunde ganz schwache Trübung	Nach 2 Min. beginnende Trübung	Nach ½ Min. beginnende Trübung
6	50	"	"	Nach 15 Min. ganz schwache Trübung	Nach 5 Min. beginnende Trübung	Nach ½ Min. beginnende Trübung	Sofortige, rasch zunehmende Trübung
7	100	Nach 24 Stunden	Sehr geringe Ausscheidung	Nach 5 Min. beginnende Trübung	Nach 1 Min. beginnende, rasch stärker werdende Trübung	Sofortige, rasch zunehmende Trübung	"

Anmerkungen zu den Tabellen.

Zu 2. Die in No. 3 bis 9 mit 1 cc Schwefelsäure versetzten Flüssigkeiten wurden nach 24 Stunden halb abgossen und die absolut klaren Lösungen mit noch je 2 cc Schwefelsäure 1 : 5 versetzt; nach 14stündigem Stehen zeigten sich nur höchst minimale Ausscheidungen. — Von den mit Chlorbaryum versetzten klar gebliebenen Flüssigkeiten wurden zwei zum Kochen erhitzt und hierauf längere Zeit stehen gelassen, wonach keine Ausscheidung erfolgte; auch ein Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure und erneutes Erhitzen brachte keine Trübung hervor. — Durch den Zusatz der verhältnissmässig grossen Mengen Schwefelsäure und Barytwasser bei No. 8 und 9 beziehen sich die Versuchsergebnisse auf eine 8, bez. 6,7 proc. Chlorammoniumlösung.

Zu 3. Die mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Flüssigkeiten von No. 1 und 2 wurden nach 12 Stunden klar abgossen und zum Sieden erhitzt, wodurch keine weitere Ausscheidung bewirkt wurde. — Die mit 10 cc Chlorbaryum versetzten Flüssigkeiten von No. 1, 2 und 3 zeigten, nachdem sie zum Sieden erhitzt worden waren, keine Veränderung, auch dann nicht, nachdem sie, mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, nochmals gekocht wurden. — Das Versuchs-

ergebniss von No. 9 bezieht sich in Folge der Verdünnung durch den Zusatz von 40 cc Schwefelsäure und 40 cc Barytwasser auf eine 2 proc. Chlorammoniumlösung.

Zu 4. Versuch No. 9 bezieht sich in Folge der Verdünnung durch den Zusatz von 40 cc Schwefelsäure und 40 cc Barytwasser auf eine 2 proc. Chlornatriumlösung.

Zu 5. Bei Versuch No. 1 bis 5 schied sich auf Zusatz von 30 cc Chlorbaryumlösung (1 : 10) nach Verlauf von 40 Minuten salpetersaurer Baryt in grosskrystallinischem Zustande aus, eine Trübung konnte mit Ausnahme von No. 5 nicht beobachtet werden. Nach 24stündigem Stehen wurden die Flüssigkeiten von den Ausscheidungen abgossen und letztere in Wasser gelöst, wobei No. 5 eine trübe, No. 4 eine ganz schwach getrübe, No. 3, 2 und 1 aber absolut klare Lösungen ergaben. In Folge des Zusatzes von 50 und 100 cc Schwefelsäure sowie 50 und 100 cc Barytwasser bei Versuch No. 6 und 7 beziehen sich die Ergebnisse auf eine 8, bez. 6,7 proc. Salpetersäure.

Zu 6. In Folge des Zusatzes von 50 und 100 cc Schwefelsäure sowie 50 und 100 cc Barytwasser bei Versuch No. 6 und 7 beziehen sich die Ergebnisse auf eine 8, bez. 6,7 proc. Salzsäure.

Schlussfolgerungen.

Aus Versuchsreihe 1.

1. Da 4 mg schwefelsaurer Baryt in 400 cc Wasser dauernd gelöst bleiben, während entstehende 5 mg nach 24 Stunden eine, wenn auch kaum wahrnehmbare, Ausscheidung bewirken, so löst sich 1 mg in statu nascendi etwa in 100 000 Th. reinen Wassers.
2. Die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser wird auf's Wesentlichste vermindert, wenn das Wasser Chlorbaryum oder freie Schwefelsäure enthält, denn bei Anwesenheit derselben erfordern 0,5 mg etwas mehr als 200 000 Th. Wasser zur Lösung, entsprechend dem etwaigen Verhältnisse 1 : 400 000 Th., also dem Resultate, zu dem auch die früheren Versuche von R. Fresenius geführt haben.
3. Ein Zusatz von Schwefelsäure vermindert die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser in noch etwas höherem Grade als ein solcher von Chlorbaryum, denn die in gleichen Wasserlösungen schwefelsauren Baryts gebildeten Trübungen traten durch Schwefelsäure rascher und deutlicher ein als durch Chlorbaryum.
4. Scheidet sich aus Wasser, dem Baryt und Schwefelsäure in kleinen äquivalenten Mengen zugesetzt wurden, schwefelsaurer Baryt aus, so enthält die nach 24 Stunden abfiltrirte Lösung in 100 000 Th. etwas weniger als 1 mg schwefelsauren Baryt, denn in solchen Filtraten entstand bei Zusatz von Chlorbaryum wie Schwefelsäure die eintretende Trübung etwas später als in der 24 Stunden eben klar gebliebenen Lösung (No. 4).

Aus Versuchsreihe 2.

1. Da 50 mg schwefelsaurer Baryt in 500 cc einer 8proc. Chlorammoniumlösung dauernd (wenigstens 72 Stunden lang) gelöst blieben, so entspricht die Löslichkeit desselben in statu nascendi in der genannten Salmiaklösung etwa dem Verhältnisse 1 : 10 000 Th.
2. In ähnlicher Art, wie dies bei der Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser der Fall, ändert sich auch seine Löslichkeit in der Chlorammoniumlösung bei Zusatz von Chlorbaryum, aber noch in weit höherem Maasse durch Zusatz von Schwefelsäure; denn während durch diese schon in No. 1 eine Ausscheidung erfolgte, also in einer Flüssigkeit, welche in 200 cc 0,5 mg schwefelsauren Baryt enthielt, bewirkten 5 cc Chlorbaryumlösung bei No. 5 noch keine und erst bei No. 6 eine ganz geringe Ausscheidung, also in einer Lösung, welche in 200 cc 5 mg schwefelsauren Baryt enthielt. Die Löslichkeit desselben in 10 proc. Chlorammoniumlösung bei Gegenwart einer mässigen Menge Schwefelsäure entspricht somit etwa dem Verhältnisse 1 : 400 000, die bei Gegenwart einer mässigen Menge von Chlorbaryum (abgeleitet aus Versuch No. 5) etwa dem 1 : 50 000.
3. Grosse Mengen Chlorammonium verhindern somit die Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure, welche ja stets im Überschuss zugesetzt wird, nicht, während sie die vollständige Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum merklich beeinträchtigen.

Aus Versuchsreihe 3.

1. Während in 500 cc 8proc. Chlorammoniumlösung noch 50 mg schwefelsaurer Baryt dauernd gelöst blieben, war dies bei 440 cc 2,3proc. nur bei 20 mg der Fall, entsprechend einem etwaigen Verhältnisse 1 : 22 000. Somit löst auch verdünnte Salmiaklösung schwefelsauren Baryt in weit höherem Grade als reines Wasser, wenn auch nicht in dem wie concentrirtere.
2. Bei Anwesenheit von Chlorbaryum, aber noch in weit höherem Grade von Schwefelsäure, vermindert sich auch in der verdünnten Chlorammoniumlösung die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts bedeutend, so zwar, dass die bei Anwesenheit von Chlorbaryum constatirte dem etwaigen Verhältnisse 1 : 80 000, die bei Anwesenheit von Schwefelsäure aber dem von etwa 1 : 400 000 entspricht.
3. Bei Anwesenheit einer mässigen Menge Chlorammonium (2,5 g in 100 cc Flüssigkeit) lässt sich somit nicht allein Baryt durch Schwefelsäure so gut wie vollständig, sondern auch Schwefelsäure durch Chlorbaryum in einer für quantitative Bestimmungen noch genügenden Weise ausfällen.

Aus Versuchsreihe 4.

1. Die Tabelle zeigt, dass eine 2,3proc. Chlornatriumlösung für schwefelsauren Baryt ein ähnliches Lösungsvermögen besitzt wie eine 2,3proc. Chlorammoniumlösung, denn auch bei ersterer blieben 440 cc bei einem Gehalte von 20 mg schwefelsaurem Baryt noch klar, entsprechend dem Verhältnisse 1 : 22 000. Bei Erzeugung von 40 mg trat aber bei der Chlornatriumlösung eine Ausscheidung schon nach 10 Minuten ein, während dies bei der gleich concentrirten Chlorammoniumlösung erst nach 2 Stunden der Fall war. Das Lösungsvermögen der letzteren ist somit etwas grösser als das der Chlornatriumlösung.
2. Auch bei Zusatz von Chlorbaryum wie von Schwefelsäure wurden bei der Chlornatrium enthaltenden Lösung dieselben Resultate erhalten wie bei der gleich concentrirten Chlorammoniumlösung, so dass die bei dieser gezogenen Schlüsse auch für jene gelten.

Versuche mit 10proc. Chlornatriumlösung ergaben, dass sich, entsprechend den bei den Chlorammoniumlösungen erhaltenen Resultaten, auch die Lösungsfähigkeit von Chlornatriumlösung für schwefelsauren Baryt mit der Concentration steigert. Es erklärt sich somit die Thatsache, dass muriatische Mineralwasser nicht selten gelösten schwefelsauren Baryt enthalten, auf sehr einfache Weise.

Aus Versuchsreihe 5.

1. Da entstehende 50 mg schwefelsaurer Baryt in 500 cc 8proc. Salpetersäure dauernd gelöst blieben und 100 mg in 600 cc 6,7proc. erst nach 24 Stunden eine minimale Ausscheidung lieferten, kann die Grenze der Löslichkeit etwa bei 75 mg in 550 cc 7 bis 8proc. Salpetersäure angenommen werden, entsprechend dem Verhältnisse von etwa 1 : 7300.

2. Durch Chlorbaryum, in noch höherem Grade aber durch Schwefelsäure, wird das Lösungsvermögen der 10 proc. Salpetersäure erheblich vermindert, und zwar in mit der Menge des Chlorbaryums wie der Schwefelsäure steigendem Maasse, so zwar, dass aus 100 cc, welche 0,25 mg schwefelsauren Baryt enthielten, dieser durch 30 cc verdünnte Schwefelsäure ausgeschieden wurde, entsprechend dem etwaigen Verhältnisse 1 : 400 000 Theilen, während derselbe durch 30 cc Chlorbaryumlösung erst in einer Lösung ausgeschieden wurde, welche in 100 cc 3 mg enthielt, entsprechend dem etwaigen Verhältnisse 1 : 33 000 Theilen.
3. Es kann daher aus einer 10 proc. Salpetersäure Baryt durch relativ viel Schwefelsäure noch so gut wie vollständig, Schwefelsäure durch relativ viel Chlorbaryum aber weit weniger vollständig ausgefällt werden.

Aus Versuchsreihe 6.

1. Das Lösungsvermögen 7 bis 8 proc. Salzsäure für schwefelsauren Baryt ist etwa gleich dem, welches bei der 7 bis 8 proc. Salpetersäure beobachtet wurde, entspricht somit auch dem etwaigen Verhältnisse 1 : 7300.
2. Bei Gegenwart von Chlorbaryum wie von Schwefelsäure ist das Lösungsvermögen der 10 proc. Salzsäure für schwefelsauren Baryt etwas geringer als das der 10 proc. Salpetersäure, denn in 100 cc der 2 mg schwefelsauren Baryt enthaltenden Salzsäure entstand durch 30 cc Chlorbaryumlösung schon eine geringe Ausscheidung, während dies bei der Salpetersäure erst bei einem Gehalte von 3 mg der Fall war, — auch bewirkten in 100 cc der 0,25 mg schwefelsauren Baryt enthaltenden Salzsäure schon 4 cc Schwefelsäure nach 12 Stunden eine ganz geringe Ausscheidung, während dies bei 10 proc. Salpetersäure selbst dann noch nicht der Fall war, wenn dieselbe in 100 cc 0,5 mg schwefelsauren Baryt enthielt.
3. Wie bei der Salpetersäure gilt auch bei der Salzsäure der Satz, dass deren Lösungsvermögen für schwefelsauren Baryt durch Chlorbaryum wie Schwefelsäure in um so höherem Grade vermindert wird, je grösser die Menge der letzteren ist.
4. Auch aus 10 proc. Salzsäure lässt sich, ebenso wie aus gleich starker Salpetersäure, Baryt durch überschüssige Schwefelsäure fast vollständig ausfällen, während bei der Ausfällung von Schwefelsäure aus einer solchen Salzsäure durch überschüssiges Chlorbaryum mit der Thatsache zu rechnen ist, dass in 100 cc Filtrat etwa 1 mg schwefelsaurer Baryt gelöst bleibt (aus den Versuchen 2 bis 3 berechnet).

Zur Concentration der Schwefelsäure.

Von

Eduard Loew.

Die zur Zeit angewandten Verfahren zur Concentration der Schwefelsäure von etwa 60° Bé. auf etwa 66° Bé. lassen sich in drei Gruppen zwingen.

1. Es erfolgt die Concentration durch eine Destillation, die dann als beendet angesehen und abgebrochen wird, wenn die Destillatrückstandsäure die gewünschte Stärke besitzt.

2. Es erfolgt die Concentration durch Behandeln mit Luft bei einer Temperatur, bei welcher die Säure eine einigermaassen erhebliche Dampfspannung hat.

3. Es erfolgt die Concentration durch Ausrystallisiren von Monohydrat aus hochprocentiger Säure.

Die Concentration der Schwefelsäure durch Destillation beruht darauf, dass dem Dampfe der siedenden Säure eine wesentlich andere Zusammensetzung zukommt als der Säure selbst, so lange die letztere noch unter 98½ Proc. Monohydrat enthält. Nur beim Siedepunkt erfolgt die Concentration. Ist hier die Wärmezufuhr nicht grösser als der Wärmeverlust durch Ausstrahlung und Leitung, so findet keine Veränderung des bestehenden Zustandes statt. Nur durch fortgesetzte Zufuhr eines Wärmeüberschusses erfolgt stets neue Verdampfung und damit Concentration.

Die Zahl der speciellen Vorschläge zur praktischen Ausführung der Destillationsmethode ist gross, und mannigfach ist die Construction der in der Praxis angewandten Apparatur. Man concentrirt in Schalen und Kesseln aus Platin bez. Platingold, in Eisen-, Glas- und Porzellangefässen. Besonderer Beliebtheit erfreut sich indessen weder Glas noch Porzellan, und sind die Platinapparate jedenfalls zur Zeit die meistgebrauchte Apparatur zur Concentration der Schwefelsäure. Die Concentrationsarbeit kann continuirlich oder intermittirend sein. Intermittirende Concentration ist da rationell, wo höchstprocentige Säure verlangt wird; durch intermittirenden Betrieb gelingt es, auch bei Verwendung von nur einem Platinkessel Säure von jeder Concentration bis 98 Proc. Monohydrat darzustellen. Dabei wird für gleiche Quantitäten concentrirter Säure weniger Destillatsäure und im Durchschnitt von geringerer Stärke erhalten als beim continuirlichen Betriebe. Heute ist man indessen wohl in den meisten Fabriken zum continuirlichen Betriebe übergegangen und wendet, wo hochprocentige Säure verlangt wird, zwei oder drei hintereinander geschaltete Platinkessel