

## III. TEIL.

## Kapitel 9.

## Die Art der Arsenaufnahme im Pyritabbrand.

In Kapitel 4 dieser Arbeit ist bereits darauf hingewiesen, daß der Eisenoxydkontakt arsenige Säure aus den Röstgasen aufnimmt, und daß dies Verhalten des Abbrandes von so großem technischen Werte für das Verfahren ist, daß es als eines der Hauptmerkmale desselben angesehen werden muß. Über die Art, wie diese Arsenaufnahme zustande kommt, liegen keine Versuche vor. Winteler hat in seinem mehrfach erwähnten Aufsatz die Annahme geäußert, daß das Arsen als Eisenarseniat zurückgehalten werde. Für diese Annahme sprechen die Schwierigkeiten, die Lunge und Pollitt vorfanden, als sie arsenige Säure als solche im Abbrand festzuhalten suchten. Trotzdem schien eine exakte Aufklärung der Frage nicht ohne Interesse. Es mußte dabei auch Rücksicht auf die Möglichkeit genommen werden, daß das Arsen sowohl als arsenige Säure wie als Arsensäure im Abbrand zurückgehalten werden könnte. Wir haben darum versucht, in den Abbrand, der als Eisenoxydkontakt ausgedient hat, die beiden Oxydationsstufen quantitativ zu bestimmen. Zur Verwendung kam das Muster III, das, wie in Kap 4 bereits angegeben, einen Gesamtgehalt von 4,9% Arsen hatte.

Es wurde zunächst versucht, auf dem Wege alkalischer Extraktion die entsprechende Aufklärung zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß die sämtlichen Methoden, die versucht wurden, eine quantitative Bestimmung nicht zulassen, da etwa anwesende arsenige Säure unter den vorliegenden Bedingungen oxydiert wird. Eine Trennung der beiden Oxydationsstufen des Arsens mußte deshalb mit Hilfe saurer Reagenzien durchgeführt werden. Dies gelingt, wenn auch nicht vollkommen exakt, auf Grund des Verhaltens der salzsauren Lösungen.

Arsenchlorür ist bekanntlich in Salzsäuredämpfen sehr leicht flüchtig, Arsensäurelösung bei entsprechender Salzsäurekonzentration so gut wie gar nicht. Ist die Salzsäurekonzentration ungefähr vom spez. Gew. 1,1, so tritt kaum eine bemerkenswerte Chlorentwicklung und damit Destillation ein<sup>31)</sup>. Darauf kann man eine Trennung von Arsensäure und arseniger Säure gründen. Wir verfahren folgendermaßen. Ungefähr 0,5 g ausgebrauchte Kontaktmasse wurden mit 25 cm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 in einem Destillationskolben erhitzt und das Destillat in Wasser aufgefangen. Nachdem auf etwa 5 cm eingedampft war, wurden wieder 25 cm der Säure aufgegeben, wieder abdestilliert und alsdann die Operation noch einmal wiederholt. Im dritten Destillat waren Spuren von Chlor enthalten. Die arsenige Säure ist also vollständig übergetrieben worden. Alsdann wurde die Arsensäure mit Ferrosulfat reduziert und dreimal mit rauchender Salzsäure überdestilliert. In den Destillaten wurde das Arsen durch Fällung mit  $H_2S$  bestimmt.

Kontaktmasse wurde angewandt 0,4706 g. In den arsenigen Säure enthaltenden Destillaten wurde gefunden 0,0036 g  $As_2S_3$ . Dies entspricht

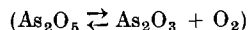
einem Arsengehalt von 0,46%. In den Destillaten aus der Arsensäure gefunden 0,0352 g  $As_2S_3$ . Dies entspricht einem Arsengehalt von 4,55%.

Der Gehalt von 4,9% As verteilt sich also

zu 0,46% auf  $As_2O_3$   
zu 4,55% auf  $As_2O_5$ .

Der Arsengehalt der ausgebrauchten Kontaktmasse besteht also in überwiegender Menge aus Arsensäure. Bei dem kleinen Gehalt von arseniger Säure ist zu beachten, daß er durch einen Gehalt an zweiwertigem Eisen erst bei der Destillation entstanden sein kann, obwohl uns ein Nachweis zweiwertigen Eisens nicht gelang. Der Umstand nun, daß der Arsengehalt des Kontaktes vorwiegend aus Arsensäure besteht, beweist, daß die arsenige Säure der Röstgase im Eisenoxydkontakt zu Arsensäure oxydiert und als solche zurückgehalten wird.

Dies Ergebnis findet in folgenden Versuchen eine Stütze. Leitet man Schwefligsäure über arsenhaltige Kontaktmasse, die auf 450–500° erhitzt ist, so wird die Arsensäure reduziert, und die arsenige Säure destilliert aus dem Abbrand heraus. Dies gelingt nicht, wenn man in einem Strom von 2% und 7%  $SO_2$  enthaltendem Röstgas arbeitet. Es wird natürlich eine bestimmte Sauerstoffkonzentration nötig sein, um die arsenige Säure zu oxydieren. Theoretisch liegt dieser Fall genau, wie die Reduktion des Eisenoxyds durch Schwefligsäure (s. Kap. 5). Soll arsenige Säure im Kontakt zurückgehalten werden, so muß, nachdem das Gleichgewicht sich eingestellt hat, also nachdem die bei der Temperatur des Kontaktes überhaupt mögliche Anhydridbildung stattgefunden hat, mehr Sauerstoff im Gas vorhanden sein, als der Sauerstofftension



der Arsensäure entspricht.

Es ergibt sich daraus die Lehre, daß ganz allgemein die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration, die Verdünnung der Röstgase mit Luft die Arsenaufnahme erleichtert. Die beim Eisenoxydkontaktprozeß verwendeten Verdünnungen sind, wie wir sahen, vollkommen ausreichend. Vielleicht könnte aber die Anwendung der Verdünnung noch im Frage kommen beim Kammerbetrieb, wo man jetzt neben anderen diesbezüglichen Bestrebungen auch den Versuch macht, eine Arsenreinigung durchzuführen, indem man die heißen Röstgase ebenfalls durch ein Filter von Pyritabbränden schickt.

## Zur Wertbestimmung des Bariumsuperoxydes.

Von A. CHWALA.

(Eingeg. d. 23./I. 1908.)

Für die Bestimmung des Bariumsuperoxydes existieren verschiedene Methoden. Das von Kasser<sup>1)</sup> vorgeschlagene Verfahren besteht in der Titration des durch die Umwandlung mit Ferricyan-

<sup>31)</sup> Rose, Pogg. Ann. 105, 573. Mayerhoffer, Liebigs Ann. 138.

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharmazie 228, 432 f.

kalium gebildeten Doppelsalzes  $K_6BaFe_2Cy_{12}$  mit Chamäleonlösung. Es hat den Nachteil, daß die Reaktion  $BaO_2 + 2K_3FeCy_6 = K_6BaFe_2Cy_{12} + O_2$  unter den angegebenen Bedingungen nicht leicht zu Ende zu führen ist, da die Zersetzung des Bariumsuperoxyds in zu konz. Ferricyankaliumlösung schon nach relativ kurzer Zeit äußerst langsam vor sich geht, bzw. ihren Stillstand findet, andererseits in einer mäßig verd. Lösung (0,2 g  $BaO_2$  auf 800 ccm  $H_2O$  und 1 g Ferricyankalium kryst.) die Reaktion oft nach 12 Stunden noch nicht beendet ist. Zum Vergleich und zur Kontrolle dieser verschiedenen Bestimmungen wurden jeweils sowohl die gasvolumetrische als auch die weiter unten beschriebene jodometrische Methode herangezogen. Die untenstehenden Zahlen wurden unter folgenden Bedingungen gefunden.

Je 0,2 g  $BaO_2$  werden mit 300 ccm Wasser gemischt und hierauf mit 1 g Ferricyankaliumpulver versetzt. Auf 500 ccm mit Wasser verd., wurde die Flüssigkeit eine Stunde stehen gelassen, so lange sich noch Auftreten kleiner Gasbläschen zeigte. Der Kürze halber werden nur einige der gefundenen Zahlenwerte angeführt: 81,2, 81,7, 81,95, 79,7 81,8, 82,82, 80,3% usw.

De facto handelt es sich hier um ein käufliches Bariumsuperoxyd von 87,5%, wie zunächst gasanalytisch festgestellt wurde. Erhitzte man die Reaktionsflüssigkeit sofort auf dem siedenden Wasserbade während 15 Min. oder etwas länger, so waren die gefundenen Werte höher: 84,1, 84,8, 85,6, 84,92%. In einem einzigen Falle wurde 87,51% gefunden. Meistens erhält man eher zu niedrige Resultate.

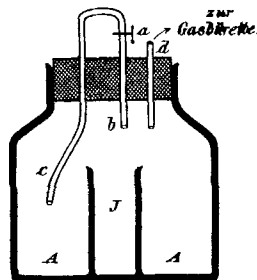
Die Siedehitze von vornherein bei dieser Reaktion anzuwenden, ist untunlich, da sich hierbei störende Nebenreaktionen abspielen. Wie Kassner richtig annimmt, dürfte sich hierbei ein Teil des Bariumsuperoxydes direkt in Sauerstoff und Bariumoxyd umsetzen, andererseits ist es zweifellos, daß sich auch das bereits gebildete Kalium-Bariumdoppelsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure während des Kochens der Flüssigkeit zersetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich nämlich eine Ausscheidung von Eisenhydroxyd, welches dem  $K_6BaFe_2Cy_{12}$  entstammt, und das in seiner Quantität im Verlauf des Siedens zunimmt. Je nach der Dauer des Kochens wurden verschiedene Zahlen gefunden, die zwischen 77,5—86,6% schwankten. Wie sich aus vorstehendem ergibt, zeigt die Kassnersche Methode Fehlerquellen chemischer Natur. Es mag aber darauf verwiesen werden, daß die Titration auf alle Fälle unsicher ist, da käufliches Bariumsuperoxyd oft Eisen als Verunreinigung enthält, und die schwefelsaure Lösung des  $K_6BaFe_2Cy_{12}$  daher gefärbt ist. Die Titration in dieser — zuweilen blauen — Flüssigkeit mit Chamäleonlösung ist äußerst unscharf. Um diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen, könnte man statt der Kaliumpermanganatlösung eine empirische Kupfersulfatlösung nach Knublauch anwenden. Tatsächlich ergibt dieses Verfahren bei einer und derselben Zersetzungslösung untereinander besser übereinstimmende Zahlen; doch mußten auch diese Werte, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, allzusehr variieren.

In der Praxis ist die Kassnersche Methode

bereits verlassen, und es wäre zu wünschen, daß auch in den Lehrbüchern auf ihre Fehlerquellen mehr als bisher aufmerksam gemacht würde.

Eine weitere Methode wurde von Quincke<sup>2)</sup> zur Bestimmung des Bariumsuperoxyds in erfolgreicher Weise vorgeschlagen. Nach diesem Verfahren wird der bei der Reaktion  $BaO_2 + 2K_3FeCy_6 \rightarrow K_6BaFe_2Cy_{12} + O_2$  sich entbindende Sauerstoff gasanalytisch gemessen. Vorausgesetzt, daß man dafür Sorge trägt, daß bei dem zunächst notwendigen Lösen des Bariumsuperoxyds in verd. Salzsäure Sauerstoff nicht verloren geht, sind die Resultate dieser Methode theoretisch richtig. Hierfür haben sich zwei Anordnungen gut bewährt.

1. Entweder setzt man die Lunge (siehe Anhängflasche<sup>3)</sup>) (siehe nachstehende Figur), nachdem das Bariumsuperoxyd in den Außenraum A des Fläschchens eingewogen ist, folgende kleine Apparatur auf: „Das Rohr c b ist im Stöpsel der Flasche eingesetzt, und es werden bei c und offenem Quetschhahn a die nötige Anzahl der Kubikzentimeter verd. Salzsäure eingesaugt (2—3 ccm für 0,2 g  $BaO_2$ ). Nachdem der Hahn a geschlossen ist, wird der Stopfen auf die Flasche aufgesetzt und d mit der Gasbürette verbunden. Durch nunmehriges Öffnen des Hahnes a fließt die Salzsäure syphonartig in den Außenraum A und vermag das Bariumsuperoxyd in Lösung zu bringen, ohne daß sich Sauerstoff der Messung entziehen kann. Die Druckverhältnisse bleiben natürlich beim Öffnen des Hahnes a die gleichen.



2. Oder man stellt in den Außenraum A ein kleines, leicht umzuwerfendes Gefäß mit 2—3 ccm Salzsäureinhalt, verschließt die Anhängflasche, stellt die Verbindung mit der Gasbürette her und schüttelt leicht das Fläschchen, so daß wohl die Salzsäure sich in den Raum A ergießt, noch nicht aber die alkalische Ferricyankaliumlösung, welche im Innenraum J enthalten ist, zum  $BaO_2$  gelangen kann.

Mehrere ohne diese Apparate ausgeführte Proben haben gezeigt, daß der Sauerstoffverlust beim Lösen des  $BaO_2$  in Salzsäure bis zu 0,8% betragen kann. Dieses Manko stellt sich bei allen jenen Methoden ein, welche Bariumsuperoxyd vor der analytischen Bestimmung in Lösung bringen, was weiter unten nochmals besprochen werden soll. Die Beleganalysen nach dieser (korrigierten?) Quinckeschen Methode weisen einen hohen Grad von Genauigkeit auf.

Eine weitere technische Methode ist die Bestimmung des Bariumsuperoxyds in schwach salzsaurer Lösung unter Zusatz von Mangansulfat durch

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 1892, 28.

<sup>3)</sup> Lunge's Taschenbuch der Sodafabrikation, 3. Aufl., S. 191, Fig. 13.

Titration mit Kaliumpermanganat<sup>4)</sup>. Beim Lösen des Bariumsperoxyds in Salzsäure entweicht immer etwas elementarer Sauerstoff, der zumeist mit freiem Auge, jedenfalls aber unter der Lupe sichtbar wird. Die Mängel dieser Bestimmungsmethode sind relativ gering. Nach der von L ö b angegebenen Vorschrift wurden für das in Rede stehende Bariumsperoxyd folgende Werte gefunden: 86,98 86,9, 86,72, 86,69, 86,75%.

Das Manko vom theoretischen Wert ist offenbar durch den verschieden hohen Sauerstoffverlust beim Lösen des Bariumsperoxyds in Salzsäure erklärlich, da selbst ein schwaches Schütteln oder Bewegen der Lösung die Gasentwicklung wesentlich beschleunigt. L ö b gelangte allerdings zu vollkommen identischen Werten.

Die von demselben Verf. angestellten Versuche, Bariumsperoxyd in schwefelsaurer Lösung, bzw. Suspension mit Kaliumpermanganat zu titrieren, wurden gleichfalls wiederholt. Es hat sich hierbei gezeigt, daß die Resultate dieser direkten Titration von der Titrationsart sowie der Qualität, d. h. dem Feinheitsgrade<sup>5)</sup> des zur Verwendung gelangenden Bariumsperoxydpulvers abhängen.

Je 1 g BaO<sub>2</sub> wurden in einem Becherglase mit 500 ccm Wasser und 25 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> übergossen. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wurden im Maximum bei verschiedenen feinstgepulverten Proben und unter häufigem, lebhaftem Schütteln während dieser Zeit 24,8 ccm statt der berechneten 25,9 ccm einer 1/4-n. Permanganatlösung verbraucht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Einwirkungsverlauf außerordentlich ab. Ein größeres BaO<sub>2</sub>-Muster ergab nach derselben Zeit unter sonst gleichen Versuchsbedingungen einen Verbrauch von nur 17,3 ccm 1/4-n. Permanganatlösung.

Im Hinblick auf diese Zahlen läßt sich sagen, daß das Bariumsperoxyd unter besonders günstigen Umständen auch von Schwefelsäure weitgehend zersetzt werden kann. Auf ein Zuendeführen dieser Versuche wurde verzichtet, da die Ergebnisse ohne praktische Bedeutung sind. Auch haben die Anwendungen verschiedener Konzentrationen, sowie Zusätze von indifferenten Verteilungs- und Mischmitteln nicht zum gewünschten Resultat geführt. (Bei Anwendung starker Schwefelsäure entweicht überdies Sauerstoff in molekularer Form.)

Ein mit Vorliebe in der Praxis angewandtes Verfahren besteht darin, das Bariumsperoxyd in stark verd. Salzsäure ohne Anwendung eines Überschusses zu lösen, die klare Flüssigkeit mit Schwefelsäure 1 : 6 zu versetzen und mit 1/10-n. Chamäleonlösung zu titrieren. Diese Methode gibt für die Technik recht gut übereinstimmende Werte. Wegen des nicht zu vermeidenden Sauerstoffverlustes beim Lösen des Bariumsperoxyds in Salzsäure sind die so gefundenen Zahlen gegenüber jenen der gasvolumetrischen und jodometrischen Methode etwas zu niedrig: 87,08, 86,82, 86,95, 86,97.

Die direkte Titration des Bariumsperoxyds in sehr schwach salzsaurer Lösung mit Kaliumperman-

ganatlösung nach L ö b<sup>6)</sup> führt unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu gut angenäherten Werten<sup>7)</sup>.

Ein anderes nach der Reaktion  $\text{BaO}_2 + 2\text{KJ} + 4\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$  vor sich gehendes Verfahren<sup>8)</sup> gibt, wie bekannt, durchaus schwankende Zahlenwerte.

Einige Versuche, Bariumsperoxyd in der Weise zu bestimmen, wie dies mit den Schwermetallhyperoxyden durch Zersetzung von Salzsäure und Auffangen des freigewordenen Chlors in Jodkaliumlösung geschieht, mußten daran scheitern, daß Bariumsperoxyd als ein Erdalkalisperoxyd die Salzsäure bekanntlich immer nur zu einem sehr kleinen Teil zu Chlor oxydiert. Andererseits führten — wie auch vorausszusehen war — jene Versuche, welche Bariumsperoxyd analog der F r e s e n i u s - schen Mangansperoxydanalyse mit Oxalsäure und Schwefelsäure zu keinen Resultaten.

Hingegen ist es gelungen, die übliche jodometrische Bestimmung in saurer Lösung, deren Resultate durchschnittlich zu niedrig ausfallen, auf Anregung des Herrn Dr. P a j e t t a durch Anwendung der von C. M o h r<sup>9)</sup> zuerst angewendeten Reaktion zwischen Ferricyankalium, Zinksulfat und Jodkalium in saurer Lösung zu einem exakten Verfahren auszuarbeiten. M o h r bestimmte Ferricyankalium in einer ursprünglich sauren, dann vor dem Titrieren schwach alkalisierten Lösung unter Zusatz von Jodkalium und Zinksulfat durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfatlösung. Mit dieser Methode hat er die von L e n ß e n<sup>10)</sup> angegebene Ferricyankaliumbestimmung, Umsetzung mit Jodkalium und Salzsäure wesentlich verbessert, und die angegebenen Resultate differieren im Maximum um 1%. Es hat sich nun aber gezeigt, daß die Anwendung gelinder Wärme (40°) — analog der ebenfalls von C. M o h r<sup>11)</sup> zuerst empfohlenen jodometrischen Eisenbestimmung — von Vorteil für diese Methode ist. Zur Ausführung der Bestimmung bin ich daher folgendermaßen vorgegangen:

0,1 g<sup>12)</sup> BaO<sub>2</sub> werden in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschlifffenem Glasstöpsel mit 200 ccm

<sup>4)</sup> Loc. cit.]

<sup>7)</sup> In der Praxis ist die direkte Titration des Bariumsperoxydes in schwach salzsaurer Lösung sehr verbreitet. Man geht hierbei in folgender Weise vor: je 1 g BaO<sub>2</sub> werden in 50 ccm kalten Wassers in einem Mörser verrieben, in 50 ccm Salzsäure, deren spez. Gew. im Minimum 1,01, im Maximum 1,05 beträgt, gelöst und mit einer gestellten Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Resultate sind für technische Zwecke zufriedenstellend.

<sup>8)</sup> Armand Bertrand, Atti di Torino 1902, 366. (Congresso nazionale di chimica applicata.)

<sup>9)</sup> M o h r, Ann. d. Chem. u. Pharm. **105**, 62. (Fresenius, Traité d'analyse VII **1**, 420.)

<sup>10)</sup> M o h r's Lehrbuch, Abt. I, S. 276.

<sup>11)</sup> M o h r, Ann. d. Chem. u. Pharm. **105**, 53; Ph. G. IV; Pharm. Zentralh. **48**, 998 (1907).. — Ann. d. Chem. u. Pharm. **113**, 278.

<sup>12)</sup> Nicht immer ist das Bariumsperoxyd durchaus homogen. In solchen Fällen ist es angezeigt, eine größere Menge BaO<sub>2</sub> und dementsprechend auch vom Ferricyankalium, Jodkalium und Zinksulfat zur Analyse zu verwenden.

<sup>4)</sup> L ö b, Chem.-Ztg. 1906, 1275.

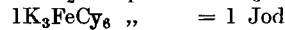
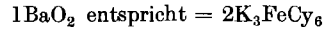
<sup>5)</sup> Vgl. Prüfung zur Wertbestimmung von Natriumsperoxyd, H. G r o ß m a n n, Inaug. Dissert. Zürich 1905.

H<sub>2</sub>O gut aufgerührt und zu dieser Flüssigkeit ca. 100—150 ccm einer genau titrierten Ferricyankaliumlösung (Gehalt 65,9 g K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub> auf 1000 ccm) aus einer Bürette zufließen gelassen. Nach Ablauf der ersten lebhaften Reaktion wird langsam und allmählich unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade und dann bis auf Siedehitze erhitzt. Die Kochdauer betrage ca. 1—2 Min., nach welcher Zeit gewöhnlich keine Sauerstoffgasentwicklung zu bemerken ist. Nach einigem Erkalten wird die fast nie völlig klare Lösung mit ca. 5 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,15<sup>13)</sup> — bis zu deren entschiedenem Vorwalten — hierauf mit einer gesättigten Lösung von 1,3—1,5 g eisenfreiem Zinksulfat<sup>14)</sup> (ZnSO<sub>4</sub> + 7 aq.) und schließlich mit 2—3 g Jodkaliumkryställchen versetzt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag erscheint am Ende, je nach der Provenienz des Bariumsuperoxyds, schwach gelbgrün bis dunkelschmutzblaugrün gefärbt. Das Ganze wird gut geschüttelt, mit dem Glasstöpsel verschlossen und während ca. 90 Min. bei 40—45° stehen gelassen. Nach und nach kommt die Jodfärbung in der Flüssigkeit deutlicher zum Vorschein. Die Temperatur der Flüssigkeit darf 60° keinesfalls überschritten haben. Man neutralisiert nun entweder den größten Teil der Säure und läßt zu der noch schwach sauren Flüssigkeit, die man mit ca. 20 ccm einer klaren, konz. Stärkelösung versetzte 1/10-n. Thiosulfatlösung im kräftigen Überschuß zufließen, oder man alkalisiert die Flüssigkeit schwach mit Bicarbonat und bedient sich zur Titration einer 1/10-n. Arsenigsäurelösung gleichfalls im Überschuß<sup>15)</sup>. In beiden Fällen titriert man mit 1/10-n. Jodlösung zurück.

Durch das Zinksulfat werden sowohl das nach der Gleichung  $2K_3FeCy_6 + 2KJ \rightleftharpoons 2K_4FeCy_6 + J_2$  entstehende Ferrocyankalium, als auch das durch die Reaktion des BaO<sub>2</sub> gebildete Kaliumbariumsalz der

Ferrocyanwasserstoffsäure als unlösliche Zinksalze niedergeschlagen<sup>16)</sup>. Das Gleichgewicht der obigen Reaktion wird dadurch nach rechts verschoben, und die Gegenreaktion verschwindet vollständig, da das Ferrocyan schon im Entstehen als Zinkferrocyan ausgeschieden wird. Die Titration mit Thiosulfat oder arseniger Säure erfolgt in einer von der Konzentration unabhängigen Lösung, was bei der gewöhnlichen jodometrischen Bestimmung in saurer Lösung nicht der Fall ist. Die Resultate dieser Methode lassen nichts zu wünschen übrig: 87,54, 87,41, 87,30, 87,62, 87,28, 87,55, 87,49%.

Die Ausrechnung erfolgt nach folgenden Ansätzen:



$$\text{Prozent BaO}_2 = \frac{a - (b \cdot 0,0329)}{389 \cdot c}$$

wobei a = Anzahl Gramme des verwendeten Ferricyankaliums,

b = Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter 1/10-n. Thiosulfatlösung oder Arsenigsäurelösung, c = Anzahl der eingewogenen Gramme Bariumsuperoxyd.

Wie sich aus obenstehendem ergibt, sind die gaso- und die jodometrische Methode die einzigen, welche sichere und exakte Resultate liefern. Die Übereinstimmung der Zahlenwerte der beiden Methoden bildet für diese eine gegenseitige Stütze, und es kann das eine oder andere Verfahren als Kontrolle für andere dienen. Für die Praxis ist aber speziell das außerordentlich rasche Verfahren mit Salz- und Schwefelsäure (s. oben) vorzuziehen.

M a i l a n d, Januar 1908.

Laboratorio dello Stabilimento Carlo Erba.

## Bestimmung der Magnesia in Magnesiten.

Von Dr. JOSEF MAYERHOFER.

(Eingeg. d. 30./I. 1906.)

Die Bestimmung von Magnesia auf dem gewöhnlichen analytischen Wege in magnesiareichen Materialien ist immer etwas langwierig und umständlich, besonders wenn es sich um eine orientierende Untersuchung in der Industrie handelt. Die Magnesite haben heute in der Hochofenindustrie eine außerordentliche Bedeutung erlangt, und ist die Untersuchung derselben eine notwendige Bedingung für ihre Verwertung, daher eine schnelle Bestimmungsmethode der Magnesia unbedingt als ein Vorteil zu betrachten ist. Nachdem ich Gelegenheit hatte, zahlreiche Untersuchungen von Magnesiten auszuführen, habe ich versucht, ob

<sup>16)</sup> Welche Zusammensetzung das Zinkdoppelsalz besitzt, wurde nicht untersucht, ist aber für praktisch analytische Zwecke gleichgültig. Es kommt nur darauf an, daß alle Ferrocyanwasserstoffsäure in unlösliche Form gebracht wird. Vermutlich entsteht ein Zinkbariumkaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Vgl. auch Lehrbuch von Treadwell, 3. Aufl. I, S. 131.

<sup>13)</sup> Der Zusatz von Salzsäure ist, wie M o h r zeigte, nötig, da andernfalls der Niederschlag Ferricyanzink enthält.

Die auch durch die Salzsäure aus dem KJ in Freiheit gesetzte Jodmenge kann nicht vernachlässigt werden. Diese muß jeweils durch eine gleichzeitige Blindbestimmung unter identischen Bedingungen ermittelt und in Rechnung gezogen werden.

<sup>14)</sup> Die Menge des angewendeten Zinksulfats soll nur zur Bildung der Zinkferrocyanalze dienen.

<sup>15)</sup> Es ist notwendig, zu unterscheiden zwischen den beiden Titrationsarten — Thiosulfat in saurer oder arseniger Säure in schwach alkalischer Lösung. Vgl. F o e r s t e r und G y r, Z. f. Elektrochem. 9, 1 (1903) und E m i l A b e l, Wiener Monatshefte 1907, 1244 und 1295.

Es ist leider nicht zu umgehen, zunächst Thiosulfat oder arsenige Säure im Überschuß zuzusetzen und dann mit Jod zurückzutitrieren. Bei einer direkten Titration entständen rote und blaugüne Mischfarben, während nach Zusatz des unterschwefligsauren Natrons- oder der arsenigen Säure im Überschuß die Flüssigkeit nur von einem rein weißen Niederschlag (bei Anwesenheit des Fe im BaO<sub>2</sub> blau) getrübt ist und die Endreaktion mit Jod (selbst bei Gegenwart von Eisen im BaO<sub>2</sub>) bei Anwendung einer konz. Stärkelösung durch einen Farbumschlag in Tiefblauviolett mit großer Schärfe eintritt. C. M o h r bediente sich ebenfalls dieser Rücktitration mit Jodlösung; loc. cit.