

miker in Empfehlung zu bringen. Ich habe schon öfter von Industriellen anderer Gewerbszweige gehört, daß sie mit Chemiker-einstellung einen Versuch gemacht hätten, der aber zu Enttäuschungen geführt hätte, und daß sie darum den Versuch aufgegeben hätten. Es ließ sich feststellen, daß der betreffende Chemiker für den Posten eben gar nicht vorgebildet war, und daher kam dann die Enttäuschung.

Die Stellenvermittlung könnte aber Herren mit zweckentsprechender Vorbildung in Vorschlag bringen. Sie könnte auf diese Weise überhaupt allmählich zur Beraterin bei Stellenbesetzung für diejenigen Industrien sich herausbilden, die nicht eigentlich chemische Industrien sind. Letztere werden vielfach dieser Beratung nicht bedürfen. Sie stehen mit den Hochschullehrern in so enger Beziehung, daß sie den geeigneten Nachwuchs unmittelbar aus den Hochschullaboratorien beziehen.

Eine derartige Arbeit für unsere Stellenvermittlung ist freilich sehr mühsam und langwierig, und wird oftmals voller Enttäuschungen sein, bis sie selbst die notwendigen Kenntnisse sachlicher und persönlicher Natur sich beschafft, und bis sie sich für ihre Bestrebungen das nötige Ansehen errungen hat.

Wird diese Arbeit aber rechtzeitig geschickt und energisch aufgeommen, so sollten wir hoffen, unseren jungen vom Felde heimgekehrten Kollegen bei Beendigung ihres Studiums Stellen in solcher Zahl zuweisen zu können, daß sie befriedigt werden können. Dies scheint mir nicht nur als eine schuldige Dankespflicht des Vaterlandes an seine opferfreudigen Sieger, sondern auch eine Notwendigkeit für die Sicherung der dauernden Überlegenheit der deutschen Industrie über ihre ausländischen Wettbewerber.

Eine derartige Arbeit erscheint mir zur Zeit die wichtigste und schönste für den Verein deutscher Chemiker. [A. 100.]

Essen, April 1918.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums als Bariumsulfat.

Von Professor Z. KARAOGLANOW, Sofia.

(Eingeg. 10/7. 1918.)

L. W. Winkler hat in dieser Zeitschrift¹⁾ interessante Mitteilungen über die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums gemacht. Ohne die Frage zu erwägen, ob die von ihm vorgeschlagene Arbeitsweise zweckmäßig ist, will ich hier auf einige Tatsachen hinweisen, welche den Wert seiner Arbeit vermindern.

Winkler hat bei seinen Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure als Ausgangsstoff Kaliumsulfat benutzt. Diese Wahl ist nicht zweckmäßig. Es ist allgemein bekannt, daß die Gegenwart von Kaliumionen bei der Bestimmung der Schwefelsäure, als Bariumsulfat zu niedrige Ergebnisse verursacht. Systematische Untersuchungen, bei welchen ich diesen Einfluß der Kaliumionen prüfte, haben das bestätigt²⁾. Die

¹⁾ Angew. Chem. 30, I, 251—252, 259—260, 301—303 [1917].

²⁾ Gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums als Bariumsulfat (Z. anal. Chem. 56, 417 u. 487 [1916]); Die Fällungsdauer als Faktor bei der Gewichtsanalyse, I. Teil: Untersuchungen über die Fällung der Schwefelsäure (ebenda 57, 77 [1917]) und II. Teil: Fällung von Bariumchlorid als Bariumsulfat (ebenda 57, 113 [1917]); Einige Eigenschaften des Bariumsulfats (ebenda 56, 225 [1916]); Die Bestimmung von Schwefel in Pyriten (ebenda 56, 561 [1916]).

Resultate meiner Arbeiten zeigen auch, daß die Behauptung Winklers, die analytischen Ergebnisse seien zu niedrig, wenn die Schwefelsäurelösung Salzsäure enthielte, nicht zutrifft. Bei sehr verdünnten Lösungen von freier Schwefelsäure beeinflußt die Gegenwart von Salzsäure die analytischen Resultate nicht, wenn das Bariumchlorid in genügendem Überschuß zugesetzt wird, und nur bei Gegenwart von viel Salzsäure erhält man zu hohe Resultate. Enthält dagegen die Lösung keine freie Schwefelsäure, sondern Kaliumsulfat, dann erhält man auch bei geringen Mengen von Salzsäure höhere Zahlen für das Bariumsulfat. Die Erklärung für diese unerwarteten Resultate wird der Leser in den oben zitierten Arbeiten finden.

Die Behauptung Winklers, daß aus neutraler Lösung gefällter Niederschlag sich leichter auf einem Filter sammeln und auswaschen läßt, als wenn die Fällung aus saurer Lösung geschieht, trifft auch nicht zu. Tatsächlich besitzt der Niederschlag bessere Eigenschaften, wenn die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumionen, Ferriionen usw. geschieht, als wenn die Lösung nur freie Schwefelsäure enthält. Wird aber die Schwefelsäurelösung bei Gegenwart von Salzsäure gefällt, so besitzt der entstandene Niederschlag stets bessere Eigenschaften, abgesehen davon, ob die Lösung noch andere Kationen enthält oder nicht. Wenn schließlich freie Schwefelsäure ohne Zusatz von Salzsäure gefällt wird, so entsteht das Bariumsulfat in so feinkörnigem Zustand, daß seine quantitative Verarbeitung schwer ist. Für die Form des Niederschlages sind auch die Temperatur und die Fällungsdauer von Bedeutung. Beim raschen Fällen und bei niedriger Temperatur entsteht der Niederschlag in feinkörnigerem Zustand.

Bei den vielen Untersuchungen, die ich über die Bestimmung der Schwefelsäure ausgeführt habe, habe ich keine Tatsachen gefunden, welche zu der Annahme zwingen, daß unter den Bedingungen der analytischen Praxis Bariumhydrogenosulfat entstehen kann. Die von Winkler beobachtete Erscheinung, daß beim Glühen von solchem Bariumsulfat, welches durch Fällen von mit Salzsäure angereicherter Lösung von Kaliumsulfat entstanden ist, mit Bariumchlorid Schwefelsäurereaktion entsteht, ist auf die Bildung der Verbindung $\text{Ba} \left[\text{KSO}_4 \right] \text{KSO}_4$ zurückzuführen.

Der große Widerspruch, welcher zwischen meinen Resultaten und denjenigen von Winkler besteht, ist einerseits dem Umstand zuzuschreiben, daß er als Ausgangsstoff Kaliumsulfat benutzt hat, und andererseits auf seine besondere Arbeitsart. Es liegen noch keine genauen Angaben vor, inwiefern sein Wattebauschfilter zweckmäßig ist. Außerdem scheint mir, daß das Waschen des Niederschlages mit nur 50 cm heißem Wasser ungenügend ist.

Beim Fällen des Bariums empfiehlt Winkler, die Fällung langsam durchzuführen. Meine diesbezüglichen Versuche haben gezeigt, daß zwar durch langsames Fällen von Schwefelsäure die analytischen Resultate verbessert werden, daß man aber beim langsamen Fällen von Barium als Bariumsulfat etwas niedrigere Resultate erhält, als beim raschen Fällen unter denselben Bedingungen.

Die Wahl von Natriumsulfat als Fällungsmittel für das Barium ist nicht glücklich. Es folgt aus meinen Versuchen, daß beim Fällen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Natriumchlorid die Zahlen für das Bariumsulfat höher ausfallen, als wenn das Bariumchlorid mit freier Schwefelsäure gefällt wird.

Auch für diesen Fall ist die Behauptung von Winkler, daß beim Fällen von Barium bei Gegenwart von Salzsäure für das Bariumsulfat niedrigere Zahlen erhalten werden, nicht ganz richtig. Meine Versuche haben gezeigt, daß bei Verwendung von freier Schwefelsäure als Fällungsmittel die analytischen Resultate nur dann etwas niedriger sind, wenn die Menge der Salzsäure in der Bariumchloridlösung sehr groß ist. [A. 90.]