

### Beitrag zur Kenntnis des Baryums und seiner Hydrate. Die Darstellung eines neuen Hydrates.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium  
der Kgl. Sächsischen Bergakademie zu Freiberg i. S.)

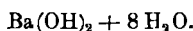
Von O. Bauer.

Das in neuerer Zeit fast ausschließlich durch Glühen von künstlich dargestelltem Baryumcarbonat mit der theoretischen Menge Holzkohlenpulver<sup>1)</sup>, oder durch Glühen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  dargestellte Baryumoxyd  $\text{Ba O}$  verbindet sich mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung, die sich nach Döbereiner<sup>2)</sup> sogar bis zum Erglühen steigern kann, zu Baryumhydroxyd  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Aus der wäßrigen Lösung dieses Hydroxydes scheiden sich wasserhelle Krystalle des tetragonalen Systems aus, nach Beobachtungen des Herrn von Foullon<sup>3)</sup> unter gewissen Umständen auch monokline Krystalle, deren Abscheidung mir indessen nicht gelungen ist. Buchholz gebührt das Verdienst, als erster auf analytischem Wege die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle festgestellt zu haben. Seine Resultate wurden 1835 von Richard Phillips<sup>4)</sup> bestätigt. Beide Forscher, welche das Wasser aus der Differenz bestimmten, fanden jedoch einen zu niedrigen  $\text{Ba O}$ -Gehalt. Nach ihren Bestimmungen entsprechen die Krystalle der Formel:

$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 9 \text{ H}_2\text{O}$ , welche Formel auch von H. Rose, Noad, Berthelot<sup>5)</sup> und Rosenstiehl und Rühlmann<sup>6)</sup> angenommen wurde.

Erst Bloxam und Mohr<sup>7)</sup>, später auch Noad geben die jetzt allgemein als richtig erkannte Formel:



Der Grund für den von den älteren Forschern zu niedrig gefundenen  $\text{Ba O}$ -Gehalt ist darin zu suchen, daß man das Hydrat

nur schwer ganz rein erhält, die Krystalle enthalten fast stets Spuren von Aluminium, Magnesium<sup>8)</sup>, oft nicht unerhebliche Mengen Strontium<sup>9)</sup>, auch Eisen und Blei<sup>10)</sup> und als Hauptverunreinigung Kalium und Natrium; von der Art der Darstellung herrührend tritt noch ein wechselnder Gehalt an  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  hinzu.

Bei der Fällung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entziehen sich alle diese Verunreinigungen mit Ausnahme des Strontiums, von dem ein Teil mit ausfällt, der Wägung, der Wassergehalt, nicht durch direkte Wägung, sondern aus der Differenz bestimmt, wird also stets um so viel zu hoch erscheinen, als das Gewicht der Verunreinigung beträgt; endlich enthalten die Krystalle fast stets Einschlüsse von Wasserbläschen, wie ich durch mikroskopische Untersuchungen festgestellt habe; und auch diese beeinflussen natürlich das Resultat im ungünstigen Sinne.

Ein weiteres Hydrat mit 36 Proz.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und 64 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$ , der Formel  $\text{Ba}_2(\text{OH})_2 + 16 \text{ H}_2\text{O}$  entsprechend, erhielt Artus<sup>11)</sup> beim Arbeiten in der Kälte.

Die Krystalle  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$  verlieren bei gewöhnlicher Temperatur über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7 Mol. Krystallwasser<sup>12)</sup> und lassen das Hydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  zurück, welches beim Dunkelrotglühen unter heftigem Aufschäumen in Fluß kommt und unter Wasserverlust zu ruhig schmelzendem Baryumhydroxyd<sup>13)</sup>  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wird. Letzteres läßt sich nach Boussingault<sup>14)</sup> in einem Wasserstoffstrom schon bei heller Rotglut in reines  $\text{Ba O}$  umwandeln; im Luftstrom entsteht als Endprodukt nicht  $\text{Ba O}$ , sondern Baryumsuperoxyd  $\text{Ba O}_2$ .

1883 veröffentlichte H. Lescœur<sup>15)</sup> Untersuchungen, die er nach der Methode der Herren Debray, Troost und Isambert anstellte, über die Dissoziationsspannungen des Baryumhydrates in verschiedenen Graden seiner Hydratation bei 100° C. Er fand folgende Werte:

<sup>1)</sup> Der Vorgang verläuft am besten bei 1150 bis 1200° C.

<sup>2)</sup> Schweigger, Journal für Chemie und Physik, VI, 367, 1812.

<sup>3)</sup> Jahrbuch geol. Reichsanstalt 1885, 35, 727.

<sup>4)</sup> Pogg. 1836, Band XXXIX, No. 9, 195.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 76, 1109.

<sup>6)</sup> Mulhous. Soc. Bull. 40, 152.

<sup>7)</sup> Mohr, Titrierbuch, Braunschweig 1854, 1, 73.

<sup>8)</sup> Reuling, Analyt. Zeitschr. 5, 72.

<sup>9)</sup> Nach Gmelin-Kraut bis zu 1,5 Proz.  $\text{Sr O}$ .

<sup>10)</sup> Nach Wurtz.

<sup>11)</sup> Journal für praktische Chemie 6, 172.

<sup>12)</sup> Bloxam, Ch. Loc. Qu. 1348.

<sup>13)</sup> D. Smith, Pogg. 39, 196.

<sup>14)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie 1886, S. 259.

<sup>15)</sup> Compt. rend. 96, 1578.

	BaO + 136 H <sub>2</sub> O	vollkommen flüssig	Quecksilber 747 mm
	- + 39	-	723 -
1.	- + 16	-	688 -
2.	- + 8,5	zum Teil fest	627 -
	- + 5,8	-	578 -
3.	- + 4,33	-	522 -
	- + 3,46	-	518 -
	- + 3,15	-	529 -
	- + 2,72	vollkommen fest	520 -
	- + 2,27	-	502 -
4.	- + 2,05	-	43 -
	- + 1,82	-	45 -
	- + 1,60	-	43 -
	- + 1,28	-	45 -
5.	- + 1,09	-	- fast 0 -

Die schon bekannten Hydrate kommen in dieser Reihe mit recht guter Annäherung an die wirklichen Werte zum Ausdruck.

1. Ba(OH)<sub>2</sub> + 16 H<sub>2</sub>O von Artus gefunden,
2. Ba(OH)<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O,
4. Ba(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O,
5. Ba(OH)<sub>2</sub>.

Lescoeur schließt jedoch aus dem plötzlichen Fallen der Spannung von 578 mm auf 522 mm bei 3, daß ein zur Zeit noch unbekanntes Hydrat mit 4,33 H<sub>2</sub>O bestehen müsse, der Formel Ba(OH)<sub>2</sub> + 3,33 H<sub>2</sub>O oder 3 Ba(OH)<sub>2</sub> + 10 H<sub>2</sub>O entsprechend.

Wenn auch eine Verbindung von dieser Formel durchaus nicht unmöglich ist, so ist sie immerhin ungewöhnlich, es entbehrte daher nicht des Interesses, den Versuch zu machen, dieses vorläufig noch hypothetische Hydrat darzustellen, umso mehr, da bei Versuchen in der Praxis<sup>16)</sup>, zwecks Verringerung der Frachtkosten das wasserreiche Hydrat Ba(OH)<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O durch Calcinieren von einem Teil seines Krystallwassers zu befreien, die auffallende Beobachtung gemacht worden war, daß sich unter gewissen Umständen aus der Schmelze des wasserreichen Hydrates Krystalle abzuscheiden schienen.

Sollte es sich auch hier um ein neues noch unbekanntes Hydrat handeln, so war die Annahme, daß dasselbe mit dem von Lescoeur vermuteten identisch sei, naheliegend.

Im folgenden sollen die diese Vermutung bestätigenden diesbezüglichen Versuche beschrieben werden.

#### Das Ausgangsmaterial.

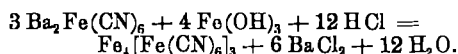
Ausgegangen wurde von dem im Handel unter der Bezeichnung „Baryum. oxydat. hydric. puriss. crist.“ erhältlichen Produkt. Es waren zwei Partien des Salzes vorhanden, die ich der Bequemlichkeit wegen mit I und II bezeichnen will.

Bei I war das Zwischenprodukt BaO durch Glühen von Baryumcarbonat mit Holz-

kohlenpulver, bei II durch Glühen von Baryumnitrat erhalten worden.

Vergleichende Analysen von Baryumhydrat, welches bei Anwendung der oben genannten beiden verschiedenen Verfahren hergestellt worden war, sind meines Wissens noch nicht veröffentlicht worden, ich entschloß mich daher, beide Proben gesondert einer genauen qualitativen und quantitativen Analyse zu unterziehen, um festzustellen, inwiefern die Darstellungsweise des Oxyds auf die Reinheit des Endproduktes von Einfluß ist.

Bei der qualitativen Analyse wurde zur Ermittlung der Verunreinigungen 5 g Substanz angewendet. Es wurde zuerst das Baryum aus stark verdünnter, schwach salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, also BaSO<sub>4</sub> ausgefällt, wobei ein Teil des etwa vorhandenen Strontiums mitfällt, die größere Menge desselben bleibt jedoch in Lösung. Beim Ansäuern der Probe I mit HCl entstand anfangs eine schwach bläuliche Färbung, allmählich setzte sich ein blauer flockiger Niederschlag, welcher nach Anreichern und Abfiltrieren scharf als Ferriferrocyanid Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (Berliner Blau) erkannt werden konnte. Das Produkt I mußte also Baryumferrocyanid enthalten neben geringen Spuren von Eisenhydroxyd, während das Produkt II vollkommen frei davon war. Die chemische Umsetzung beim Ansäuern mit HCl verläuft nach folgender Formel:



Das nach Ausfällung des Baryums hinterbleibende Filtrat wurde auf 30 ccm eingedampft und nach dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse untersucht.

Es wurde gefunden:

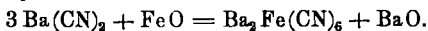
Probe I.	Probe II
Ba(OH) <sub>2</sub> viel	Ba(OH) <sub>2</sub> viel
H <sub>2</sub> O viel	H <sub>2</sub> O viel
Ba <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> Spur	
Fe(OH) <sub>3</sub> Spur	
Al(OH) <sub>3</sub> wenig	Al(OH) <sub>3</sub> wenig
Mg(OH) <sub>2</sub> wenig	Mg(OH) <sub>2</sub> wenig
Sr(OH) <sub>2</sub> wenig	Sr(OH) <sub>2</sub> wenig
KOH wenig	KOH wenig
NaOH Spur	NaOH Spur
BaCO <sub>3</sub> Spur	BaCO <sub>3</sub> Spur.

Die Verunreinigungen sind in beiden Fällen dieselben, bis auf den Gehalt an Ba<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> und Fe(OH)<sub>3</sub> des Produktes I, der in der Darstellungsweise seine Erklärung findet.

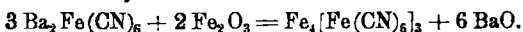
In dem durch Glühen von BaCO<sub>3</sub> mit Holzkohlenpulver dargestellten BaO konnten deutlich rundliche Körnchen von blauer Farbe erkannt werden, welche sich als Ferriferrocyanid erwiesen. Die Bildung von Berliner Blau im Baryumoxyd läßt sich leicht dadurch erklären, daß beim Glühen von BaCO<sub>3</sub>

<sup>16)</sup> Chemische Fabrik Walther Feld, Hönningen a. Rh., in welcher Verfasser tätig war.

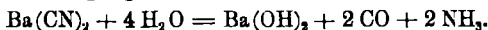
mit Holzkohlenpulver stets  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  entsteht. Das technisch dargestellte  $\text{BaCO}_3$  enthält immer Spuren von Eisen, welches, als Oxydul vorhanden, sich mit dem  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  zu Baryumferrocyanid umsetzt.



Tritt nun Eisenoxyd aus der Asche des Holzkohlenpulvers hinzu, so bildet sich Ferriferrocyanid nach der Formel

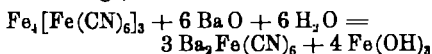


Sofern das Baryumcarbonat und die Asche des Kohlenpulvers nicht genug Eisen enthielten, um alles entstandene Cyanbaryum in Baryumferrocyanid und endlich in Ferriferrocyanid umzuwandeln, verbleibt auch Cyanbaryum als solches im Oxyd, dieses zersetzt sich allerdings zum Teil in der verhältnismäßig hohen Temperatur, die beim Löschen von BaO mit  $\text{H}_2\text{O}$  entwickelt wird, unter Bildung von CO und  $\text{NH}_3$  und die Zersetzungsprodukte entweichen mit dem hochoerhitzten Wasserdampf, wie schon am deutlichen Ammoniakgeruch zu erkennen ist. Der Vorgang verläuft nach der Formel:



Nach Margueritte und Sourdeval<sup>17)</sup> ist die Zersetzung von Cyanbaryum im Wasserdampfstrom jedoch erst bei 300° C. vollständig, wird diese Temperatur nicht erreicht, so kann ein Teil Cyanbaryum unzersetzt zurückbleiben.

Beim Löschen des Baryumoxydes mit Wasser wird nun das gebildete Ferriferrocyanid in Eisenhydroxyd und Baryumferrocyanid zerlegt, nach der Formel:



und dieses Baryumferrocyanid läßt sich aus dem Baryumhydroxyd auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht mehr entfernen, wie verschiedene Versuche erwiesen haben.

#### Die quantitative Analyse.

Da es sich um eine Verbindung handelte, deren Konstitution als längst mit Sicherheit bekannt angesehen werden durfte, so konnte bei der Analyse des Ausgangsmaterials von einer direkten, gewichtsanalytischen Wasserbestimmung abgesehen werden, der Wassergehalt wurde aus der Differenz bestimmt; um aber spätere, die Übersichtlichkeit beeinträchtigende Erörterungen zu vermeiden, soll im Zusammenhang mit den anderen Bestimmungen schon hier die bei den nachherigen direkten  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmungen ange-

wandte Methode besprochen werden. Zur Ausführung der quantitativen Analyse waren vier verschiedene Einwagen erforderlich:

Einwage 1. Bestimmung des BaO-Gehaltes  $\sim 0,4$  g,

Einwage 2. Direkte  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung  $\sim 0,5$  g,

Einwage 3. Bestimmung des  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ -Gehaltes  $\sim 5$  g,

Einwage 4. Bestimmung der übrigen Verunreinigungen  $\sim 10$  g.

ad 1. BaO-Bestimmung:

Das Baryum wurde in der bekannten Weise aus verdünnter schwach salzsaurer Lösung als  $\text{BaSO}_4$  gefällt, der Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen, Trocknen und Glühen gewogen und hieraus BaO berechnet.

ad 2. Direkte  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung:

Wie schon in der Einleitung S. 341 erwähnt, gelingt die Umwandlung des Baryumhydrates in BaO im Wasserstoffgasstrom schon bei heller Rotglut; das hierbei zurückbleibende BaO kann zur Kontrolle direkt gewogen werden; die Methode bietet dem Glühen im Luftstrom gegenüber erhebliche Vorteile, da die Entwässerung im letzteren Fall schwieriger ist und ein zur Kontrolle nicht verwendbares Gemenge von BaO und  $\text{BaO}_2$  zurückbleibt. Bei allen von mir angestellten direkten Wasserbestimmungen wurde daher das erste Verfahren angewendet.

Das Schiffchen mit der zu untersuchenden Substanz befand sich in einem Glasrohr aus schwer schmelzendem Glase, an welches sich das zur Aufnahme des frei werdenden Wasserdampfes bestimmte Chlorcalciumrohr anschloß, und letzteres wurde noch durch ein U-förmig gebogenes Chlorcalciumrohr vor Wasseraufnahme aus der Feuchtigkeit der Luft geschützt. Der Wasserstoffstrom wurde einem Kippschen Apparat entnommen.

Der Apparat wurde zunächst auf Dichtheit geprüft, dann mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt, das Schiffchen mit der Substanz in das Glasrohr eingeführt, das Chlorcalciumrohr angeschlossen und im mäßig starken Gasstrom erhitzt, wobei die Temperatur allmählich auf helle Rotglut gesteigert wurde; es blieb schließlich ein weißes Pulver, reines BaO, zurück.

Nach Abkühlen im Wasserstoffstrom wurde das Schiffchen mit BaO schnell zur Kontrollwägung gebracht, der im Chlorcalciumrohr enthaltene Wasserstoff durch einen trockenen  $\text{CO}_2$ -freien Luftstrom verdrängt und das Rohr gewogen.

Die Gewichtszunahme ergibt den Wassergehalt des Baryumhydroxydes.

ad 3. Bestimmung des  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ -Gehaltes.

<sup>17)</sup> Compt. rend. 50, 1100. Journ. pr. Chem. 81, 192.

Kalium und Natrium wurden in gesonderter Probe in bekannter Weise als Sulfat bestimmt. Da neben viel Kalium nur Spuren von Natrium zugegen waren, so wurde letzteres nicht besonders ermittelt.

ad 4. Die Bestimmung der übrigen Verunreinigungen.

Auf den Gehalt von  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in Probe I wurde keine Rücksicht genommen, da die geringen Spuren eine genaue quantitative Bestimmung nicht möglich machten. Das Aluminium + den Spuren von Eisen wurde als Oxyd gewogen, nachdem es als Acetat von den übrigen Bestandteilen getrennt war. Die geringen Mengen von Strontium wurden, soweit sie nicht bei der Ausfällung des Baryums mit Schwefelsäure mit ausgefallen waren, durch kohlen-saures Ammonium als Carbonat gefällt, als solches auch nach vorsichtigem Glühen gewogen und hieraus  $\text{SrO}$  berechnet. Es konnte bei dieser Art der Strontiumbestimmung ein geringer Fehler mit unterlaufen, indem der Strontiumgehalt zu niedrig gefunden wurde, der Fehler kompensiert sich jedoch dadurch, daß der hier zu gering gefundene Strontiumgehalt mit dem Baryum als Sulfat zur Wägung gelangt, irgend einen größeren Einfluß auf das Endresultat der Analyse konnte bei der geringen Menge des anwesenden Strontiums diese Art der Bestimmung nicht ausüben.

Das Magnesium endlich, als phosphorsaures Ammonmagnesium aus ammoniakalischer Lösung gefällt, wurde durch vorsichtiges, langsam gesteigertes Erhitzen bis zur Rotglut in pyrophosphorsaures Magnesium verwandelt, als solches zur Wägung gebracht und hieraus  $\text{MgO}$  berechnet.

#### Resultate der quantitativen Analyse.

Berechnet:		Gefunden:	
Proz.		I.	II.
48,62	$\text{BaO}$	48,40	48,51
31,38	$\text{H}_2\text{O}$	31,32	31,26
100		0,16	0,10
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{K}_2\text{O} \\ \text{Na}_2\text{O} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{K}_2\text{O} \end{array} \right.$
		0,05	0,06
		$\text{SrO}$	$\text{SrO}$
		0,04	0,04
		$\text{MgO}$	$\text{MgO}$
		0,03	0,03
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right.$
		Spur	Spur
		$\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	100
		$\text{CO}_2$	
		200	

Das Resultat entspricht also in beiden Fällen gut der Formel:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Die nachfolgenden Versuche wurden sowohl mit Substanz I wie mit II ausgeführt, eine bemerkbare Beeinflussung der Resultate durch die größeren Verunreinigungen des Produktes I konnte nicht nachgewiesen werden.

#### Vorversuche.

Da aus wäßriger Lösung stets nur das Hydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  auskrystallisiert, so mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden, um ein Hydrat mit weniger Krystallwasser zu erhalten.

Durch die in der Einleitung S. 342 erwähnten Versuche im großen, bei welchen unter gewissen Umständen ein Ausscheiden krystalliner Massen stattzufinden schien, war der Gedanke nahe gelegt, durch Eindampfen der Lösung bis zur gewünschten Konzentration und nachheriges Ausgießen der Mutterlauge die fraglichen Krystalle zu erhalten; dieser Weg führte auch zum Ziel.

Nötig war hierzu jedoch, jederzeit ohne Mühe und Zeitverlust die Konzentration der Masse feststellen zu können, um den Prozeß zu kontrollieren und das Auskrystallisieren des gesuchten neuen Hydrates nicht dem reinen Zufall zu überlassen.

Es fand sich nun, daß die Bestimmung der Siedepunkttemperatur der Baryumhydroxydlösung ein vorzügliches Mittel bot, um den Prozentgehalt der Lösung an  $\text{BaO}$  mit einer verhältnismäßig großen Genauigkeit ohne jeden Zeitverlust zu ermitteln.

Ausgeführt wurden die diesbezüglichen Versuche in einem Eisenblechgefäß, welches durch vorheriges Beizen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von der anhaftenden Oxydschicht<sup>18)</sup> gereinigt worden war und eine vollkommen blanke Oberfläche darbot.

Ein Thermometer reichte bis 5 mm über den Boden des Gefäßes in die Masse, welche durch einen großen Ringbrenner gleichmäßig erhitzt und im Sieden erhalten wurde; sobald die auf untenstehender Tabelle verzeichnete Temperatur eben erreicht war, wurde mit einem Knochenlöffelchen unter Umrühren eine Probe genommen, dieselbe in ein vorher gewogenes Wäagegläschen gegossen und nach dem Erkalten gewogen.

Die Bestimmung des  $\text{BaO}$  geschah alsdann in der schon wiederholt erwähnten Weise als  $\text{BaSO}_4$ .

In der vorliegenden Tabelle ist in den mit I und II bezeichneten Reihen der Durchschnittswert einer großen Zahl von  $\text{BaO}$ -Bestimmungen aus Substanz I und II verzeichnet, die Reihe M gibt die Mittelwerte aus I und II.

Die unter „Zeit“ stehenden Ziffern zeigen die Zeit in Minuten und Sekunden, die verflossen war, bis die jedesmal abgelesene Temperatur in Kolonne T grade erreicht wurde.

<sup>18)</sup> Porzellanschalen, emaillierte Gefäße, selbst Platinschalen werden von hochohittem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  angegriffen.

Für jeden Versuch wurden 0,5 kg Baryumhydrat verwandt, der Barometerstand war im Mittel 732 mm Quecksilber, die Temperatur des Arbeitsraumes 15° C.

No. der Probe	T Temp. ° C.	Zeit		I. Proz. Ba O	II. Proz. Ba O	M 1. Mittel Proz. Ba O
		Min.	Sek.			
1	78	0	—	48,40	48,51	48,45
2	78	4	—	48,40	48,51	
3	103	6	30	49,05	49,04	49,05
4	104	6	45	50,06	50,04	50,05
5	105	7	30	52,24	52,62	52,43
6	106	9	25	53,57	53,87	53,72
7	107	10	45	55,30	55,40	55,35
8	108	12	—	57,36	57,63	57,49
9	108,5	—	—	58,52	58,96	58,74
10	109	13	—	61,08	61,80	61,44
11	109	17	40	63,94	63,36	63,65
12	108	17	50	66,76	66,30	66,53
13	105	18	—	67,51	—	67,51
14	100	18	45	68,17	—	68,17

Die Differenzen der zu den abgelesenen Temperaturen gehörenden BaO-Bestimmungen schwanken von 1 bis 9 in I und II zwischen 0,01 bis 0,3 Proz. BaO, was bei der verhältnismäßig primitiven Art der Probenahme innerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegen dürfte, von 10 an steigt die Differenz bis zu 1 Proz. BaO, der Grund hierfür wird später erörtert.

Umstehende Kurve *a* veranschaulicht den Verlauf des Prozesses noch deutlicher. Auf der Ordinate sind die abgelesenen Temperaturen aufgetragen, angefangen mit 78° C., dem Schmelzpunkt des Hydrates, auf der Abszissenachse der Prozentgehalt an BaO. Die punktierte Kurve *b* zeigt die Zeit in Minuten und Sekunden, die von Beginn des Schmelzens bis zur Beendigung des Versuches verflossen war, dieselbe hat selbstverständlich nur einen relativen Wert, da sie von der angewandten Substanzmenge, in diesem Falle 0,5 kg, und der Intensität der Erhitzung abhängig ist; zur Ergänzung der Kurve *a* gibt sie immerhin einige interessante Daten.

#### Besprechung der Kurve. (Hierzu Fig. 1.)

Wie durch eine große Zahl von Versuchen festgestellt werden konnte, schmilzt  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  in seinem Krystallwasser bei 78° C., der Barometerstand war 732 mm Quecksilber.

Der Vorgang verläuft analog dem Schmelzen des Eises in Wasser von 0°; während ein Teil des Hydrates bereits flüssig ist, schwimmen die frisch eingetragenen ungeschmolzenen Massen in der Lösung, allmählich ebenfalls zerfließend, der Vorgang dauerte bei 0,5 kg

Substanz 4 Minuten, während dieser Zeit stand die Temperatur konstant auf 78° C.

Rosenstiehl und Rühlmann<sup>19)</sup> geben als Schmelzpunkt des Hydrates 78,5° C., ohne den Barometerstand mit zu erwähnen, Smith<sup>20)</sup> nennt den jedenfalls falschen Wert von 100° C.

Nachdem die ganze Masse geschmolzen war, stieg die Temperatur in 1' 30" auf 103° und hier begann das Sieden, der BaO-Gehalt war durch Verdunsten des Krystallwassers auf 49 Proz. BaO gestiegen, was nicht auffällig ist, da, wie schon erwähnt, die Operation in einem offenen Gefäß vorgenommen wurde.

Von jetzt an verläuft der Prozeß unter steigender Konzentration bei ruhigem Sieden ganz stätig. Der gleichmäßige Verlauf kommt sowohl in Kurve *a*, wie auch in der Zeitkurve *b* recht gut zum Ausdruck.

Erst bei 108° wurde die Masse unruhig und sowie 108,5° erreicht waren, begann ein heftiges Aufschäumen, sodaß nur durch beständiges Umrühren ein Überschäumen der siedenden Lösung verhindert werden konnte.

Bei 109° C., einem Gehalt von 61,44 Proz. BaO entsprechend, begann in der konzentrierten, siedenden Lösung ein

Ausscheiden von Krystallen, welches bis zum Festwerden der ganzen Masse ununterbrochen fort dauerte<sup>21)</sup>.

Von hier an werden die BaO-Bestimmungen unsicher, da es nicht mehr möglich war, trotz heftigen Rührens richtige Durchschnittsproben von den sich ausscheidenden Krystallen und der noch flüssigen Lösung zu erhalten, andererseits ließen sich die Krystalle auch nicht ohne weiteres von der Lösung trennen, da sie beim Herausnehmen mit der anhaftenden Mutterlauge zu unförmigen Gebilden erstarrten.

Die Kurve *a* ist aus diesem Grunde von 109° an auch nur punktiert gezeichnet.

Ogleich der Versuch hiermit als beendet angesehen werden durfte, da die in der Einleitung (S. 342) erwähnte fragliche Krystallausscheidung bestätigt und die Umstände, unter denen die Ausscheidung vor sich geht, ermittelt waren, so wurde er doch noch nicht unterbrochen, um den weiteren Verlauf zu beobachten.

Interessant ist vor allem das Verweilen der Temperatur auf 109°. Während zuerst der Siedepunkt mit steigender Konzentration der Lösung stetig stieg, blieb er nun trotz steigender Durchschnittskonzentration 4' 30" auf 109° stehen und fiel von da ab.

<sup>19)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie 1886, S. 259.

<sup>20)</sup> Wie oben bei <sup>19)</sup>.

<sup>21)</sup> Vgl. Einleitung S. 342.

Der Grund hierfür liegt in dem Auscheiden von Krystallen, ein höheres Steigen des Siedepunktes ist nicht möglich, da die Lösung auf demselben Konzentrationspunkt, der einen Prozentgehalt von 61,44 Proz. BaO entspricht, verbleibt; sowie ihr mehr Wasser entzogen wird, scheiden sich Krystalle eines

schon die Zersetzung der Krystalle, durch dieselbe wurde Wärme absorbiert und die Temperatur sank infolgedessen schnell bis etwa 100°.

Durch fortschreitende Wasserabgabe wurden allmählich die neuen Krystalle, ohne dabei zu schmelzen, in weißes zerreibliches

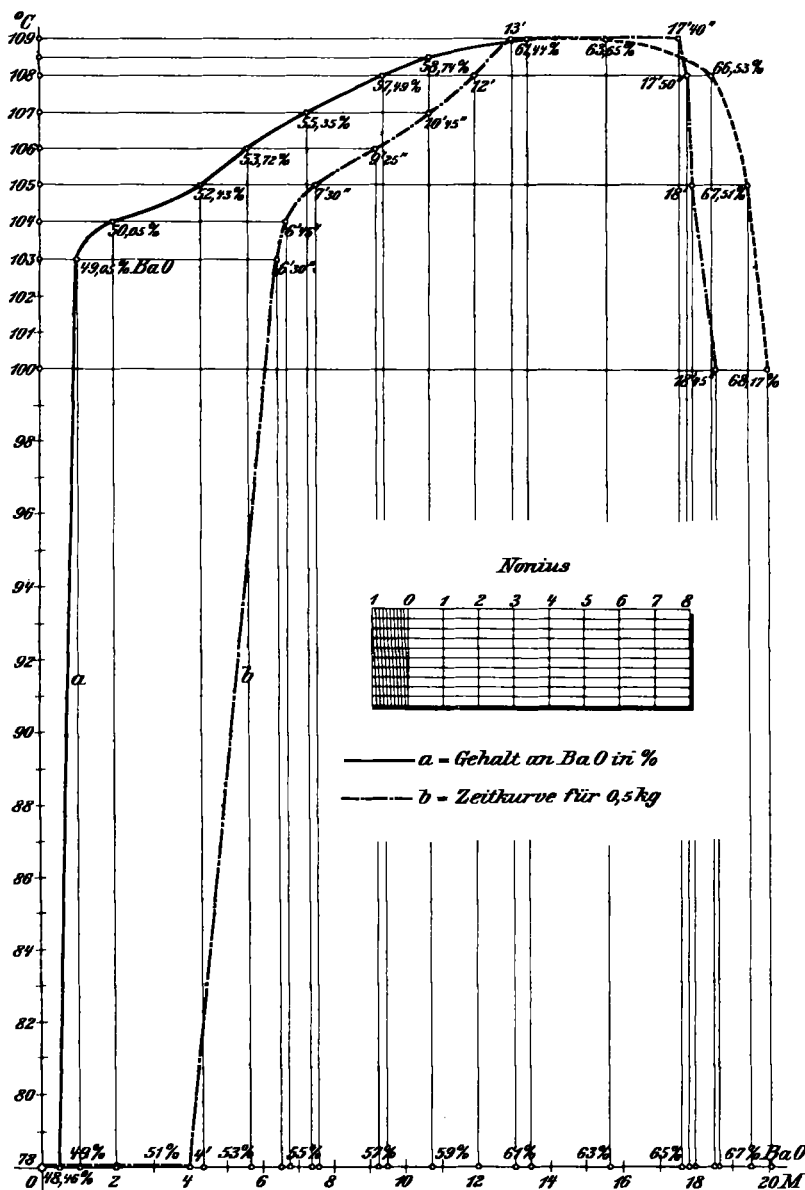


Fig. 1.

neuen Hydrates aus und da beim Probenehmen Krystalle und Lösung nicht von einander zu trennen waren, ist hiermit der steigende Durchschnittsgehalt an BaO erklärt.

Sobald größere Mengen der neuen Krystalle ausgeschieden waren, so daß das wasserarme Hydrat von der schützenden Umhüllung der konzentrierten Lösung befreit in direkte Berührung mit der Luft kam, begann auch

Monohydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  verwandelt, die Temperatur stieg wieder und beim Erhitzen bis zur Rotglut kam das Monohydrat unter heftigem Aufschäumen in Fluß und ging unter Wasserverlust in das ruhig schmelzende  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  über.

Hiermit fanden die Versuche ihren Abschluß. Es war durch dieselben der Beweis erbracht, daß aus konzentrierter 61,44 Proz.

BaO enthaltender Lösung ein noch unbekanntes Hydrat auskristallisiert; es galt noch, dasselbe frei von anhaftender Mutterlauge darzustellen, um durch die chemische Analyse seine Konstitution festzustellen, zwecks Vergleichung mit der von Lescoeur angenommenen Formel.

Die Darstellung des neuen Hydrates.

Es wurden 3 kg Ba(OH)<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O in einem großen reinen Eisengefäß zum Sieden gebracht; sobald die Siedetemperatur bis 108,5° gestiegen war (der Gehalt der Lösung an BaO betrug jetzt 58,74 Proz. BaO), wurde das Sieden unterbrochen und das Gefäß zum langsamen Abkühlen in eine weite Schale gestellt, die mit vorher angewärmten Sägespänen und mit Holzwolle gefüllt war. Gut zugedeckt und vor Zugluft geschützt, blieb die Masse 6 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit war dieselbe soweit abgekühlt, daß sich am Boden, an den Wänden und an der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hatte. Letztere wurde nun durchstoßen, der flüssige Kern ausgegossen und das Gefäß zur weiteren Abkühlung auf Zimmertemperatur wieder in die schützende Umhüllung gebracht. Während dieser Zeit war ein deutliches Knistern im Innern des Gefäßes hörbar. Nach dem vollständigen Abkühlen und Durchbrechen der festen Decke, bot sich dem Auge ein wunderbar schöner Anblick; am Boden, an den Wänden, oben und unten waren wasserhelle Krystalle büschel- und bündelförmig hervorgeschossen, lange Nadeln neben dickeren Säulen in wohl ausgesprochener Form und von selten schönem Diamantglanz.

Die entstandenen Krystalle wurden vorsichtig mit der Pinzette herausgebrochen und in gut verschließbaren Wägegläschen aufgehoben.

Ein Versuch, aus der abgegossenen Mutterlauge auf gleiche Art Krystalle zu erhalten, ergab kein Resultat. Der Prozentgehalt an BaO der Mutterlauge betrug 51,6 Proz.; die nach dem Ausgießen des flüssigen Kernes hinterbleibende Masse war amorph, an einzelnen Stellen sogar von schaliger Struktur.

#### Äußere Kennzeichen des neuen Hydrates.

Wie schon erwähnt, krystallisiert das neue Hydrat in vollkommen wasserhellen Krystallen, von säulig-nadeligem Habitus. Es wurden bis zu 2 cm lange Krystalle erhalten.

Der Glanz ist reiner Diamantglanz, an der Luft überzieht sich der Krystall jedoch bald mit einem Häutchen von BaCO<sub>3</sub>, wodurch er unscheinbar wird.

Die Härte steht zwischen der des Gipses und der von Kalkspat, entspricht also nach der Mohsschen Skala dem Grade 2,5.

Das Achsenkreuz besteht aus drei auf einander rechtwinkligen, jedoch durchgängig ungleichen Achsen.

Die Krystalle gehören also dem „Rhombischen“ System an.

Die Achse C in der Längsrichtung als Hauptachse angenommen, treten folgende Formen auf:

Prismenzone:	
Prisma	= ∞ P (Naumann)
	= a : b : ∞ c (Weiß)
	= [110] (Miller).
Brachypinakoid	= ∞ P̄ ∞ (Naumann)
	= ∞ a : b : ∞ c (Weiß)
	= [010] (Miller)
Terminierung:	
Makrodoma	= P̄ ∞ (Naumann)
	= a : ∞ b : c (Weiß)
	= [101] (Miller).

Außer den hier genannten Formen treten weiter keine auf, doch wurden Drillinge nach ∞ P beobachtet.

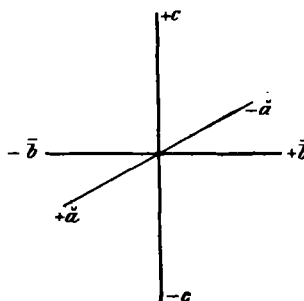


Fig. 2.

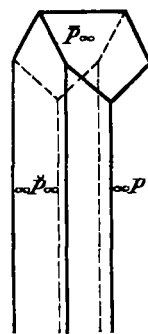


Fig. 3.

Die Messung der Winkel mittelst des Reflexionsgoniometers war nicht möglich, da die anfangs spiegelnden Flächen durch das BaCO<sub>3</sub>-Häutchen ihren Glanz verloren, es mußte daher ein Anlegegoniometer benutzt werden.

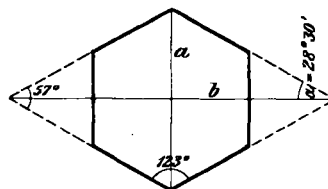


Fig. 4.

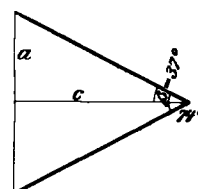


Fig. 5.

Als Mittelwert von vielen Messungen des Prismenwinkels ergab sich 123°, der Winkel des Makrodomas beträgt 74°.

Da das Makrodoma als Grenzform der Grundpyramide mit unendlichem Wert der horizontalen Querachse angenommen werden darf, so berechnet sich das Achsenverhältnis der Krystalle, wenn b = 1 gesetzt wird.

$$\begin{aligned}
 a &= b \operatorname{Tg} \alpha & a &= c \operatorname{Tg} \beta \\
 \frac{a}{1} &= \operatorname{Tg} 28^\circ 30' & 0,58905 &= c \operatorname{Tg} 37^\circ = c \cdot 0,75355 \\
 a &= 0,58905 & c &= 0,78038 \\
 \text{zu } a : b : c &= 0,58905 : 1 : 0,78038.
 \end{aligned}$$

Die Krystalle sind optisch positiv; in ihrer Längsachse büschel- und bündelförmig aufgewachsen, oft auch in wirrem Durcheinander sich kreuzend, sind sie von seltener Regelmäßigkeit der äußeren Formen. Durch das Mikroskop jedoch konnten Einschlüsse von Wasser mit Libelle, in Form negativer Krystalle, parallel einer Fläche des Domas beobachtet werden, häufiger noch kamen Wassereinschlüsse von mikroskopischer Kleinheit in Bläschenform vor.

#### Analyse des neuen Hydrates.

Die genaue Analyse des Hydrates wurde durch die oben erwähnten Wassereinschlüsse erschwert; die BaO-Bestimmungen stimmten anfangs schlecht überein, erst als durch die Lupe jeder Krystall, der zur Analyse benutzt werden sollte, auf seine Homogenität geprüft wurde, und die von Einschlüssen fast ganz freien Krystalle ausgewählt waren, konnten übereinstimmende Resultate erhalten werden.

Der Gang der Analyse ist S. 343 bereits besprochen worden, es soll nur noch erwähnt werden, daß das Wasser stets durch direkte Wägung bestimmt wurde. Der nach Austreiben des Wassers hinterbleibende Rückstand wurde zur Kontrolle ebenfalls gewogen. Hier wurden häufig zu kleine Werte gefunden, da durch unvermeidliches Spritzen geringe Verluste entstanden. Endlich wurde noch in besonderen Proben der BaO-Gehalt durch Titration bestimmt; es wurde zu diesem Zwecke eine gewogene Menge des neuen Hydrates in einer abgemessenen Menge  $\frac{1}{10}$  N.-HCl gelöst und der Überschuß an HCl mit  $\frac{1}{10}$  N.-KOH zurücktitriert, aus der Differenz berechnet sich der BaO-Gehalt der Krystalle; als Indikator diente Phenolphthalein.

Diese Bestimmungsweise gab für die Aufstellung der Formel den besten Wert, da alle verunreinigenden Bestandteile des Hydrates hierbei als BaO in Rechnung kommen.

#### Analysenresultate des neuen Hydrates.

a) Bestimmung von BaO aus salzsaurer Lösung als BaSO<sub>4</sub>.

1. 66,95 Proz. BaO	} Mittelwert a 67,07 Proz. BaO.
2. 66,99 - -	
3. 67,22 - -	
4. 66,98 - -	
5. 67,24 - -	
6. 66,96 - -	

b) Kontrollwägung des bei der direkten H<sub>2</sub>O-Bestimmung hinterbleibenden Rückstandes:

7. 67,56 Proz. BaO	} Mittelwert b 67,67 Proz. BaO.
8. 67,78 - -	

c) BaO-Bestimmung durch Rücktitrierung der überschüssig zugesetzten  $\frac{1}{10}$  N.-HCl mit  $\frac{1}{10}$  N.-KOH<sup>22)</sup>.

9. 67,88 Proz. BaO	} Mittelwert c 67,90 Proz. BaO.
10. 67,92 - -	

d) Direkte Wasserbestimmung:

1. 31,77 Proz. H <sub>2</sub> O	} Mittelwert d 31,89 Proz. H <sub>2</sub> O.
2. 32,01 - -	

Die anzuwendenden Molekulargewichte sind:

$$\text{BaO} = 152,28 \quad \text{H}_2\text{O} = 17,88.$$

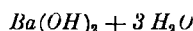
Somit berechnet sich das Molekularverhältnis zu:

a) $\frac{67,07}{\text{BaO}} = 0,4404$	b) $\frac{67,67}{\text{BaO}} = 0,4443$
c) $\frac{67,90}{\text{BaO}} = 0,4458$	d) $\frac{31,89}{\text{H}_2\text{O}} = 1,7835$

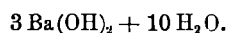
oder in ganzen Zahlen:

a) zu d)	b) zu d)	c) zu d)
1 : 4,05	1 : 4,01	1 : 4,00.

In allen drei Fällen kommen auf 1 BaO 4 H<sub>2</sub>O; die chemische Konstitution des neuen Hydrates ist also:



und nicht wie Lescoeur annimmt:



#### Zusammensetzung der Analyse-Resultate.

Berechnet Proz.	Gefunden		
	a Proz.	b Proz.	c Proz.
BaO 68,04	67,07	67,67	67,90
H <sub>2</sub> O 31,96	31,89	31,89	31,89

Um festzustellen, woher bei a ein Prozent Verlust entstanden sein könnte, wurde eine Gesamtanalyse des neuen Hydrates vorgenommen, dieselbe ergab folgendes Resultat:

BaO . . . .	67,07 Proz.
H <sub>2</sub> O . . . .	31,89 -
K <sub>2</sub> O } . . . .	0,50 -
Na <sub>2</sub> O } . . . .	
MgO . . . .	0,12 -
SrO . . . .	0,08 -
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . .	0,07 -
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	

99,73 Proz.

Sofern zur Darstellung der neuen Krystalle das Ausgangsmaterial I verwandt worden war, wurden auch hier stets Spuren von Ba<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> gefunden; auch diese Versuche

22)	9. Einwage 0,5630 g
gelöst in . .	60 ccm $\frac{1}{10}$ HCl
zurücktitriert	9,8 - $\frac{1}{10}$ KOH
verbraucht .	50,2 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl = 0,3822 g = 67,88 Proz. BaO.
	10. Einwage 0,4647 g
gelöst in . .	60 ccm $\frac{1}{10}$ HCl
zurücktitriert	18,55 - $\frac{1}{10}$ KOH
verbraucht .	41,45 ccm = 0,3156 g = 67,92 Proz. BaO.



zeigen, daß sich Baryumhydroxyd durch Sieden oder Umkrystallisieren nicht von Baryumferrocyanid befreien läßt.

Die übrigen Verunreinigungen sind dieselben wie im Ausgangsmaterial, nur findet sich das Kalium und Natrium hier verhältnismäßig hoch angereichert vor.

#### Das chemische Verhalten des neuen Hydrates.

Die chemischen Eigenschaften des Hydrates  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  sind im wesentlichen dieselben wie beim Hydrat mit 8 Molekülen Krystallwasser.

Beim Eintragen von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  in kohlensäurefreies Wasser zerfällt das Hydrat, sofern es im Überschuß vorhanden ist, in ein weißes Pulver, im Gegensatz zu  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , welches nicht zerfällt.

100 Teile der über dem weißen Pulver stehenden klaren Flüssigkeit enthielten bei:

8,5° C.	. . .	2 Teile BaO
20°	- . .	3,5 - -

Nach Rosenstiehl und Rühlmann<sup>23)</sup> lösen 100 Teile Wasser bei Anwendung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  bei:

10° C.	. . .	2,22 Teile BaO
20°	- . .	3,48 - -

Die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser sind also die gleichen, aus der wäßrigen Lösung krystallisiert stets nur  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

In Äther und Alkohol ist das Hydrat fast unlöslich, auch zerfällt es weder in Äther, noch in Alkohol, verhält sich also hier wie  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

In trockner Luft oder im Exsikkator verlieren die Krystalle schon in Zimmertemperatur 2 Moleküle ihres Krystallwassers und gehen in das Monohydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  über, ihre Krystallform bleibt jedoch unverändert bestehen und erst bei schwachem Reiben zerfallen sie zu einem weißen Pulver.

#### Kontrollversuch.

Angewandt 0,3520 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , nach 20-tägigem Stehen im Exsikkator 0,2945 g, Gewichtsabnahme 0,0555 g = 15,76 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspricht 2 Molekülen Krystallwasser. Die übrigen Eigenschaften sind dieselben wie beim Hydrat mit 8 Molekülen Krystallwasser.

#### Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Darstellungsweise des BaO als Zwischenprodukt bei der  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Gewinnung übt auf die Reinheit des Endproduktes nur insofern einen Einfluß aus, als beim Glühen

von  $\text{BaCO}_3$  mit Holzkohlenpulver  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  gebildet wird, welches sich mit dem Eisen-gehalt des Carbonates und der Kohle zu Baryumferrocyanid und schließlich zu Ferriferrocyanid umsetzt. Beim Löschen des Berliner Blau enthaltenden Oxydes wird Baryumferrocyanid zurückgebildet und letzteres läßt sich auch durch häufiges Umkrystallisieren aus dem Baryumhydrat nicht mehr entfernen.

Die Entfernung des  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  gelingt jedoch im Wasserdampfstrom bei 300° C. unter Umsetzung zu Ammoniak und Kohlenoxyd.

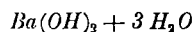
Ein Hydrat, bei welchem  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  als Ausgangsmaterial verwandt wurde, ist frei von  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ .

2. Der Schmelzpunkt von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  liegt bei 78° C. (bei 732 mm Quecksilberdruck). Im Gegensatz zu den von Rosenstiehl, Rühlmann und Smith gefundenen Werten von 78,5° C. bez. 100° C.

3. Das Baryumhydrat mit 8 Molekülen Krystallwasser siedet in seinem Krystallwasser bei 103° C.

4. Die Messung der Siedetemperatur konzentrierter  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösungen gestattet mit großer Genauigkeit den Gehalt der Lösung an BaO zu bestimmen. Vergleiche Tab. S. 346, Kurve Fig. 1.

5. Ist die Siedetemperatur bis 109°, einem Gehalt von 61,44 Proz. BaO entsprechend, gestiegen, so scheiden sich aus der Lösung Krystalle eines neuen Hydrates aus, welches der Formel



entspricht.

6. Äußerlich unterscheidet sich das Hydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch seine Krystallform, rhombisches System, wesentlich von dem tetragonal krystallisierenden  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , während die chemischen Eigenschaften in der Hauptsache dieselben sind.

#### Schlußbetrachtung.

Vergleich des Baryumhydrats mit den Hydraten der anderen Erdalkalien. Calcium, Strontium und Baryum bilden eine gemeinsame Gruppe des periodischen Systems der Elemente, die zweite Familie desselben. Ihre Atomgewichte sind<sup>25)</sup>

Ca	=	39,8
Sr	=	86,94
Ba	=	136,4.

Das Strontiumhydroxyd  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  ist dem Baryumhydroxyd  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  isomorph, es war daher nicht unwahrscheinlich, daß

<sup>23)</sup> Mulhous. Soc. Bull. 40, 153.

<sup>24)</sup> J. B. 1870, 314.

<sup>25)</sup> Didaktische Atomgewichte nach der Kommission für Festsetzung der Atomgewichte 1902.

auch ein dem  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  isomorphes Strontiumsalz mit 3 Molekülen Krystallwasser existiert, diese Annahme konnte jedoch nicht bestätigt werden.

Der Versuch, auf gleiche Weise wie beim Baryumhydrat durch Eindampfen der Lösung bis zur gewünschten Konzentration und nachheriges Ausrystallisieren das gesuchte Hydrat zu erhalten, schlug fehl, da das  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, 7 Moleküle Krystallwasser verlor und in das Monohydrat  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  überging.

Schon Buchholz hat auf dieses Verhalten hingewiesen<sup>26)</sup>.

Das Calcium vermag überhaupt kein Hydrat mit Krystallwasser zu bilden, es besteht nur das Hydrat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Die bis jetzt bekannten Hydrate der Erdalkalien sind also:

Calcium	Strontium	Baryum
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
—	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
—	—	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
—	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
—	—	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 16\text{H}_2\text{O}$

Mit steigenden Atomgewichten steigt also die Neigung der Hydrate der Erdalkalien, Krystallwasser aufzunehmen, ganz erheblich, desgleichen auch ihr Bestreben, das Krystall- und Hydratwasser festzuhalten. Während  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  leicht an trockner Luft, noch leichter bei gelindem Erwärmen, ohne vorher zu schmelzen, in das Monohydrat übergeht, verliert  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  erst nach vorhergehendem Schmelzen allmählich sein Krystallwasser, im Verlaufe dieser Wasserabgabe noch eine stabile Verbindung  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  bildend.

$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 16\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	?
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	nach vorhergehendem Schmelzen im Sieden bei 109° C.
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	ohne zu schmelzen bei 100° C.
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	in dunkler Rotglut.
$\text{BaO}$	in hellster Weißglut.
$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	bei schwachem Erwärmen ohne zu schmelzen.
$\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	bei 100° (Bloxam).
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	in dunkler Rotglut.
$\text{SrO}$	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	
$\text{CaO}$	bei ganz gelindem Glühen.

<sup>26)</sup> Graham, Otto, S. 319.

Die Abgabe des letzten Moleküls Krystallwasser und der Übergang in das Hydrat vollzieht sich beim Strontium schon bei 100° im Vakuum (Bloxam), beim Baryum ist hierzu dunkle Rotglut erforderlich. Viel schwieriger noch ist beim Baryumhydrat die Umwandlung in Oxyd, während Strontium und Calcium leicht ihr Hydratwasser verlieren.

In vorstehender Tabelle ist dieses Verhalten deutlicher veranschaulicht.

Endlich sei noch erwähnt, daß auch die Löslichkeit der Hydrate in Wasser mit wachsenden Atomgewichten steigt, im Gegensatz zu den Sulfaten, Chloriden und Nitraten dieser Familie<sup>27)</sup>.

1 Teil  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  löst sich in 778 Teilen  $\text{H}_2\text{O}$ .

1 Teil  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  löst sich in 50 Teilen  $\text{H}_2\text{O}$ .

1 Teil  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  löst sich in 29 Teilen  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königlich Sächsischen Bergakademie zu Freiberg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Th. Döring für die gütige Überlassung von Zeit und Material, sowie für das meiner Arbeit in jeder Weise entgegengebrachte liebenswürdige Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich Herrn Professor Dr. Kolbeck und Herrn Assistent Dr. Berg, die mir bei der Messung der Winkel der Krystalle behilflich waren, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

### Messing, Zink und Bronze.

Von Paul Diergart.

Gegen meine Ausführungen über das klassische Messing macht Herr Neumann letzthin keine weiteren Einwendungen mehr. Indes gehen unsere Ansichten in der *ψευδάργυρος*-Frage immer noch auseinander, wie aus Heft 11 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift hervorgeht. Hauptsächlich ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß Herr Neumann einen allzu modernen Maßstab an die Metallurgie der Alten legt und die Identität des *ψευδάργυρος* mit Zink als erwiesen voraussetzt.

Meine zu Grunde liegende Abhandlung befindet sich im Journ. f. prakt. Chem. 1902, N. F. Bd. 66, S. 339—345. Dem Zusammenhange nach war es m. E. selbstverständlich, daß sich meine Besprechung des chemisch-metallurgischen Vorganges bei der Verschmelzung von Zink- und Eisenerzen auf die Verhältnisse zur Zeit Strabos bezieht. Meine Behauptung, daß metallisches Zink nicht dabei entstehen könne, greift auf die vorher besprochenen Ofen-

<sup>27)</sup> Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, S. 395.