

410. Ernst Beckmann: Ueber Baryumaluminate und die basischen Haloïdsalze des Baryums.

[Aus dem chem. Laborat. der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Eine in den Compt. rend. 98, 58¹⁾ enthaltene Mittheilung von M. André: „Ueber die Oxychloride des Strontiums und Baryums“ veranlasst mich, die hauptsächlichen Ergebnisse einer bereits vor langerer Zeit begonnenen Untersuchung schon vor deren völligem Abschluss zu veröffentlichen. Dieselbe betrifft eine Reihe von Körpern, welche als Verbindungen von Thonerde mit resp. Baryt und Baryumoxychlorid (-bromid, -jodid) aufgefasst werden können und erstreckt sich naturgemäß auch auf die basischen Haloïdsalze des Baryums.

I. Baryumaluminate.

A. Verbindungen von Thonerde mit Baryt.

Erwärmst man frisch gefälltes Thonerdehydrat mit einer genügenden Menge Barytwasser, so geht es zum grössten Theile in Lösung. Wenn Barytwasser in nicht allzugrossem Ueberschuss angewendet worden ist, so scheiden sich beim Einkochen der filtrirten Flüssigkeit asymmetrische, zunächst durchsichtige, später trübe werdende Krystalle ab, deren Zusammensetzung durch die Formel



zum Ausdruck gelangt.

Beim Erkalten der hiervon abgegossenen Mutterlauge krystallisiert nicht die geringste Menge dieser Verbindung mehr aus. Nach einigen Tagen (zuweilen in viel kürzerer Zeit) bildet sich in der Flüssigkeit ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher — nicht immer ganz genau — auf 1 Molekül Al_2O_3 1.2 Moleküle BaO enthält. Das bei der Bildung dieser Verbindung nothwendig freiwerdende Baryumoxyd krystallisiert als Hydrat neben derselben aus.

Ueberlässt man eine Lösung von 1 Theil $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ in 15 Theilen Wasser sich selbst, so bildet sich nach einigen Wochen eine unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch erscheinende weisse Abscheidung von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} + 7\text{H}_2\text{O}$.

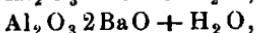
Wird eine Auflösung von 1 Theil $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ nach Zusatz von 10 Theilen Barythydrat eingekocht, so entstehen zunächst durchsichtige Krystallwärzchen, welche nach kurzer Zeit trübe werden und zu krystallinischen Krusten verwachsen. In dieser Substanz sind

¹⁾ Cf. diese Berichte XIV, 2048.

die Bestandtheile von 1 Molekül Al_2O_3 und 3 Molekülen BaO mit wechselnden Mengen Wasser — 7—11 Molekülen — vereinigt. Aus ihrer wässerigen Lösung scheidet sich beim Einkochen nur $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ ab.

Das Wasser der genannten Verbindungen ist, wenigstens theilweise, sehr fest gebunden.

Bei andauerndem Erhitzen auf 250° hinterbleiben Rückstände von annähernd der resp. Zusammensetzung



Zur vollständigen Entwässerung genügt selbst mässige Rothgluth nicht.

Die Verbindungen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} + 2\text{H}_2\text{O}$ halten Wasser in beträchtlicher Menge selbst dann noch zurück, wenn sie, mit dichromsaurem Kali innig gemischt, bis zum völligen Schmelzen des letzteren erhitzt werden. Dagegen verliert entwässertes Baryhydrat, $\text{Ba}^{+}\text{OH}^{-}\text{OH}$, welches entgegen früheren Angaben durch Erhitzen des gewöhnlichen krystallisierten Hydrats auf nur 120° erhalten werden kann, beim Erhitzen mit dem obigen Reagens, sobald dieses anfängt zu schmelzen, sein sonst so fest gebundenes Wasser vollständig.

Durch die Einwirkung von Kohlensäure auf die wässerige Lösung der genannten Verbindungen wird die Gesamtmenge, sowohl der Thonerde, als auch des Baryts, in unlösliche, mikroskopisch krystallische Verbindungen übergeführt. Behandelt man aber die festen Substanzen mit dem trockenen Gase, so erstreckt sich die Reaktion nicht so weit. Die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} + 7\text{H}_2\text{O}$ wird sogar bei keiner Temperatur von Kohlensäure affizirt. Bei Glühhitze nimmt $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ nicht ganz 1 Molekül, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} + 7$ bis $11\text{H}_2\text{O}$ nicht ganz 2 Moleküle Kohlensäure auf. Beim Behandeln der resultirenden Produkte mit siedendem Wasser werden alkalisch reagirende Lösungen gewonnen, aus welchen Alkohol dieselbe, in Nadeln krystallisirende, nahezu 1 Molekül Al_2O_3 auf 1 Molekül BaO enthaltende Verbindung niederschlägt, welche aus einer concentrirten Lösung von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ sich freiwillig abscheidet (siehe oben).

B. Verbindungen von Thonerde mit Baryt und resp. Chlor-Brom-Jodbaryum.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von 1 Molekül Aluminiumchlorid eine Lösung von 3 Molekülen Baryt, so wird sämmtliches Aluminium als Oxyhydrat abgeschieden, während alles Baryum als

Chlorbaryum in Lösung bleibt. Weiter hinzugesetzter Baryt löst Thonerdehydrat auf und zwar nahezu 1 Molekül des letzteren auf 1 Molekül des ersteren.

Auch wenn umgekehrt Aluminiumchlorid einer Barytlösung zugesetzt wird, bestehen die auftretenden Fällungen aus Thonerdehydrat, welches Baryt nur in Spuren enthält.

Vermischt man eine Aluminiumchloridlösung mit Barytwasser, bis das Thonerdehydrat fast vollständig wieder gelöst ist und kocht nach dem Filtriren ein, so scheidet sich eine chlorhaltige Substanz von der Zusammensetzung



als krystallinische Kruste ab.

Aus der hiervon abgegossenen Flüssigkeit wurde bei weiterem Einkochen eine Krystallkruste erhalten, welche Baryum und Chlor in demselben Verhältniss (4 Atome : 6 Atomen) enthielt, wie die erste Abscheidung, während der Gehalt an Aluminium geringer war. Bei der durch nochmaliges Einengen der Mutterlauge gewonnenen Krystallisation sank der Aluminiumgehalt bis auf 0.7 pCt., Baryum und Chlor bewahrten dagegen das erwähnte Verhältniss.

Diese Resultate liessen es nicht als unmöglich erscheinen, dass die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{BaO} 3\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ von einem Baryumoxychlorid der Zusammensetzung $\text{BaO} 3\text{BaCl}_2 + \text{aq}$ sich ableite und gaben zu den unten besprochenen Versuchen über Baryumoxychlorid die erste Anregung. ●

Obige Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{BaO} 3\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ erhält man in Form eines aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlagess, wenn man versucht eine kalte concentrirte wässerige Lösung von $\text{Al}_2\text{O}_3 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ mit Chlorbaryum zu sättigen. Beim Erwärmen löst sich ein Theil oder die ganze Menge der Fällung auf, scheidet sich aber beim Erkalten in Gestalt von mikroskopischen kurzen Prismen wieder ab. Die in Rede stehende Verbindung bildet sich nur dann, wenn die Menge des Wassers im Verhältniss zum Chlorbaryum eine genügend beschränkte ist. Kocht man die aus Aluminiumchlorid und Barytwasser dargestellte Lösung nicht so weit ein, dass während des Siedens Abscheidung erfolgt, oder versetzt man eine verdünntere Lösung von $\text{Al}_2\text{O}_3 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ mit Chlorbaryum, so krystallisieren nach kürzerer oder längerer Zeit Warzen mit oft deutlich hexagonaler Randfläche, deren Zusammensetzung annähernd der Formel



entspricht.

Wohl gelingt es, durch Abänderung der Verhältnisse Verbindungen darzustellen, welche auf 2 Atome Baryum noch weniger als 2 Atome Chlor enthalten; es ist aber nicht möglich gewesen, den Chlorgehalt über das Verhältniss von 4 Atomen Baryum : 6 Atomen Chlor zu

steigern, oder auch eine zwischen den Verbindungen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaOBaCl}_2 + \text{aq}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO}3\text{BaCl}_2 + \text{aq}$ liegende, etwa von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO}2\text{BaCl}_2 + \text{aq}$, darzustellen.

Durch Behandlung einer concentrirten Lösung von $\text{Al}_2\text{O}_32\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO} + 7\text{H}_2\text{O}$ mit genügenden Mengen Brombaryum oder Jodbaryum erhält man Niederschläge oder Krystallisationen von annähernd der resp. Zusammensetzung



welche sich nach Form und Eigenschaften zur Seite der correspondirenden chlorhaltigen Verbindung stellen. Die Verwendung von geringeren Mengen Brombaryum und Jodbaryum führt zu Verbindungen, welche in Beziehung zu ihrem Gehalt an Baryum brom- resp. jodärmer sind, dagegen haben Versuche zur Darstellung relativ bromresp. jodreicherer Produkte einen negativen Erfolg gehabt.

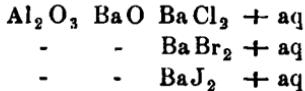
Die wässrige Lösung der angeführten halogenhaltigen Verbindungen zersetzt sich nach kürzerer oder längerer Zeit, indem sich Abdcheidungen mit geringerem Baryum- und Halogengehalt bilden.

Kohlensäure fällt aus der wässrigeren Lösung derselben sämmtliches Aluminium und einen Theil des Baryums, so dass nur Chlor-, Brom- oder Jodbaryum gelöst bleiben. Bei Ausschluss von Wasser wirkt Kohlensäure kaum ein; nur aus den jodhaltigen Verbindungen wurde Jod ausgetrieben (möglichsterweise, weil die zu den Versuchen benutzte Kohlensäure etwas Luftenthieilt).

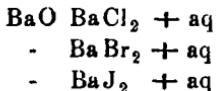
Die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO}3\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ verliert selbst bei 150° noch kein Wasser; die sämmtlichen genannten halogenhaltigen Thonerdebarytverbindungen halten bei 250° 1 Molekül Wasser zurück, welches erst bei Rothgluth vollständig ausgetrieben wird.

II. Basische Haloïdsalze des Baryums.

Während oben mitgetheilte Versuche vermuten liessen, dass die Substanz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO}3\text{BaCl}_2 + \text{aq}$ sich von einem für sich existenzfähigen Baryumoxychlorid, $\text{BaO}3\text{BaCl}_2 + \text{aq}$, ableite, schien die Körper



in gleich naher Beziehung zu Verbindungen von resp. der Zusammensetzung



zu stehen.

Auf einige Versuche, welche die Darstellung der fraglichen Verbindungen bezweckten, werde ich, weil sie die Veröffentlichung André's berühren und die darin enthaltenen Angaben nur zum Theil bestätigen, etwas näher eingehen.

Versuch 1.

Aus einer filtrirten Lösung von

73.2 g (3 Molekülen) Chlorbaryum ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)

und 31.5 g (1 Molekül) Baryhydrat ($\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$)

in wenig heissem Wasser schieden sich nach theilweisem Erkalten fettglänzende Krystallblätter ab. Durch Absaugen schnell von der Mutterlauge getrennt, wurden dieselben mit etwas warmem Wasser gewaschen und zwischen oft erneuten Lagen Fliesspapier möglichst rasch trocken gepresst.

Die Analyse des gleichmässig gemischten Pulvers ergab einen Gehalt von

Ba	60.01 pCt.
Cl	14.89 -

Versuch 2.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von

24.4 g (1 Molekül) Chlorbaryum

in der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Wasser wurde mit 31.5 g (1 Molekül) Baryhydrat bis zu dessen Auflösung erwärmt. Beim Erkalten bildete sich eine Krystallisation von blendend weissen Blättchen; aus der davon abgetrennten Mutterlauge krystallisierte nach kurzer Zeit Baryhydrat in den bekannten, farblosen, farrnartigen Blättern.

Die gleichmässig gemischte erste Krystallisation enthielt

Ba	51.91 pCt.
Cl	7.68 -

Versuch 3.

Bei Verwendung von 146.4 g (6 Molekül) Chlorbaryum, seiner $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Wasser und 31.5 g (1 Molekül) Baryhydrat begann nach 12 Stunden die Abscheidung fast chlorfreien Baryhydrats.

Um die zersetzende Einwirkung des Wassers möglichst zu vermeiden, liess ich bei den nachfolgenden Versuchen die im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogenen Mengen Chlorbaryum und Baryhydrat aus einer mit denselben Salzen bei Zimmertemperatur vollkommen gesättigten, wässrigen Lösung krystallisiren.

Versuch 4.

Aus einer Auflösung von 36.6 g (1 Molekül) Chlorbaryum und 47.2 g (1 Molekül) Baryhydrat in 350 g der gesättigten Salzlösung

resultirte eine Krystallisation, welche, nach 12 Stunden gesammelt, einen Gehalt von

Ba	60.05 pCt.
Cl	15.12 -

besass.

Versuch 5.

197 g der von Versuch 4 gewonnenen Mutterlauge,

12.2 g (1 Molekül) Chlorbaryum

und 15.7 g (1 Molekül) Barythhydrat

lieferten eine Abscheidung, welche, nach 24 Stunden gesammelt, (vielleicht in Folge veränderter Zimmertemperatur) nur

Ba	55.94 pCt.
Cl	10.95 -

enthieilt.

Versuch 6.

150 g gesättigter Salzlösung

29.52 g (3 Moleküle) Chlorbaryum

und 12.65 g (1 Molekül) Barythhydrat

gaben fettglänzende Blättchen, welche, sofort nach dem Erkalten abfiltrirt, einen Gehalt von

Ba	58.46 pCt.
und Cl	22.36 -

aufwiesen.

Die analytischen Resultate, welche die bei den Versuchen 1—5 gewonnenen Krystallisationen geliefert haben, lassen sich fast genau auf Gemische eines Baryumoxychlorids: $\text{BaO}\text{BaCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ mit Barythhydrat: $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$ verrechnen, während die bei Versuch 6 erhaltenen Werthe auf ein Gemisch von 1 Molekül desselben Oxychlorids mit 2 Molekülen krystallisierten Chlorbaryums stimmen.

In letzterem Falle findet sich das mehrfach erwähnte Verhältniss von $1\text{BaO}:3\text{BaCl}_2$ wieder, es deutet aber bis jetzt keine Thatsache darauf hin, dass hier wirklich eine Verbindung vorliegt.

Verrechnung.

			Berechnet	Gefunden
ad 1.	95.2 Baryumoxychlorid	Ba	59.92	60.01
	4.8 Barythhydrat	Cl	14.98	14.89
ad 2.	48.79 Baryumoxychlorid	Ba	51.91	51.91
	51.21 Barythhydrat	Cl	7.68	7.68
ad 4.	96.28 Baryumoxychlorid	Ba	60.11	60.05
	3.72 Barythhydrat	Cl	15.15	15.12
ad 5.	70.89 Baryumoxychlorid	Ba	55.73	55.94
	29.11 Barythhydrat	Cl	11.16	10.95
ad 6.	50.38 Baryumoxychlorid	Ba	58.47	58.46
	49.62 Chlorbaryum	Cl	22.37	22.36

Die Wasserbestimmungen der bei den Versuchen 4—6 erhaltenen Körper haben die bezüglich ihrer näheren Zusammensetzung gemachten Annahmen vollkommen bestätigt und weiterhin ergeben, dass aus der Verbindung $\text{BaO}\text{BaCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ 4 Moleküle Wasser bei 120° entweichen, das letzte Molekül dagegen erst bei längerem Glühen (im Porcellanschiffchen und Wasserstoffstrom) ausgetrieben wird.

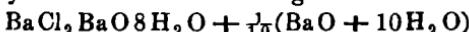
Als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Baryumoxychlorids ergiebt sich somit die Formel $\text{Ba} \cdot \text{Cl}^{\text{OH}} + 2\text{H}_2\text{O}$, wonach die Verbindung als das bekannte wasserhaltige Chlorbaryum erscheint, in welchem die Hälfte des Chlors durch Hydroxyl ersetzt ist.

André ist, wie schon oben angedeutet, bei seiner Untersuchung über Baryumoxychlorid (l. c.) zu abweichenden Resultaten gelangt. Nach seinen Angaben hat er aus einer kochenden Lösung von

200 g kryst. Chlorbaryum (4.3 Mol. $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)

60 g Aetzbaryt (1 Mol. $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$)

in 500 g Wasser beim Erkalten auf 50° eine Krystallisation erhalten, aus deren analytischer Zusammensetzung er die Formel



berechnet.

Die irrthümliche Annahme, dass Baryhydrat $10\text{H}_2\text{O}$ anstatt $9\text{H}_2\text{O}$ enthalte, sei nur beiläufig erwähnt, da dieselbe im vorliegenden Falle die Ergebnisse der Rechnung kaum modifizirt. Zur Beurtheilung der Frage jedoch, in welchem Maasse die abweichende Zusammensetzung meines Baryumoxychlorids gegenüber der André'schen Verbindung in den Resultaten der Analyse sich bemerkbar macht, mag hervorgehoben werden, dass bei Verrechnung auf ein Gemisch von $\text{Ba} \cdot \text{Cl}^{\text{OH}} + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$ die von André gefundenen 12.915 pCt. Chlor einen Gehalt von 57.66 pCt. Baryum, statt 53.85 pCt. bedingen, andererseits die gefundenen 53.85 pCt. Baryum nur 9.45 pCt. Chlor, statt 12.915 pCt. zulassen würden.

Auffallend ist noch, dass bei meinen Versuchen stets Verbindungen mit sehr wechselndem Gehalt an Baryumoxychlorid und Baryhydrat resultirten, während André bei wiederholten Darstellungen (ob hierbei die Versuchsbedingungen abgeändert wurden, ist nicht angegeben) Produkte von gleicher Zusammensetzung erhalten zu haben behauptet.

Die Annahme der Existenz eines Oxychlorids von der Formel $\text{Ba} \cdot \text{Cl}^{\text{OH}} + 2\text{H}_2\text{O}$ wird noch gestützt durch die gelungene Darstellung der analogen Brombildung $\text{Ba} \cdot \text{Br}^{\text{OH}}$, welche auch äusserlich mit der Chlorverbindung die grösste Ähnlichkeit aufweist.

Hingegen fand ich das unter analogen Bedingungen entstehende Baryumoxyjodid abweichend und entsprechend der Formel $\text{Ba} \cdot \text{J} \cdot \text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Der höhere Wassergehalt ist aber hier nicht besonders auffällig, da auch Jodbaryum sich gegenüber dem Chlor- und Brombaryum durch einen solchen auszeichnet.

Es dürfte noch erwähnenswerth sein, dass bei 120° Baryumoxybromid 2 Moleküle Wasser und Baryumoxyjodid 4 Moleküle Wasser rasch abgeben, während Brombaryum das letzte Molekül Wasser bei dieser Temperatur nur äusserst langsam verliert und Jodbaryum selbst bei 150° 1 Molekül Wasser zurückhält. Bekanntlich sind auch im Chlorbaryum die beiden Moleküle Wasser nicht gleich fest gebunden.

In kurzer Zeit werde ich ausführlich an anderer Stelle über meine vorstehend nur skizzierte Untersuchung berichten.

411. F. P. Treadwell: Ueber das Dipropylketin.

(Eingegangen am 25. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Mittheilung über das Dimethyl- und Diäthylketin gemacht¹⁾. Dieser möchte ich zunächst hinzufügen, dass das Diäthylketin mit Leichtigkeit sich mit Silbernitrat zu einer schön krystallinischen Verbindung vereinigt, welcher, wie aus der Analyse ersichtlich,

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$	
Ag 32.33	32.15 pCt.

die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ zukommt; sie besteht also aus gleichen Molekülen Ketin und Silbernitrat. Dieselbe färbt sich am Lichte bald dunkel, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in verdünnter Salpetersäure sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt nach kurzer Zeit eine Zersetzung ein, indem sich das Diäthylketin vom Silbernitrat trennt und mit den Wasserdämpfen weggeht, während das anorganische Salz in der Lösung bleibt; aus dieser lässt sich das Silber durch Fällen mit Salzsäure sehr bequem bestimmen.

Auch mit Quecksilberchlorid liefert das Diäthylketin eine krystallisierte Verbindung, welche aber sehr unbeständig und auch nicht leicht rein zu erhalten ist.

Von Interesse schien es mir zu sein, auch die Dipropylverbindung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde nach Conrad's und Limpach's Verfahren Propylacetessigäther dargestellt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1461.