Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums;

von

Dr. Ernst Beckmann.

[Aus d. chem.-pharm. Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

I. Ueber die Aluminate des Bariums.

Durch die Beobachtung, dass im Gange der qualitativen Analyse zur Aufsuchung der Thonerde, statt der allgemein gebräuchlichen Natronlauge, mit Vortheil eine Lösung von Barythydrat (Barytwasser) dienen könne¹⁾, wurde ich veranlasst, von Neuem Versuche über die Einwirkung von Barytlösung auf Thonerdehydrat anzustellen.

Als bald fand sich, dass Thonerde mit Baryt krystallisirende Verbindungen bildet, welche, insbesondere wegen ihrer mittleren Löslichkeit, sich bequemer als andere Aluminate isoliren und handhaben lassen. Die gewonnenen Bariumaluminate luden zu einem eingehenden Studium um so mehr ein, als über diese und verwandte Substanzen nur ziemlich spärliche, vielfach unsichere Angaben vorlagen, und erwartet werden durfte, dass die Untersuchung der Bariumaluminate orientirenden Werth auch für spätere Bearbeitungen schwieriger zu behandelnder, weniger gut charakterisirter Aluminate haben würde.

Von diesen finden einige, besonders Thonerdenatron, in der Technik bereits weitgehende Verwendung; aber auch Bariumaluminat bürgert sich, wie es scheint, in der Färberei, Druckerei und Zuckerindustrie mehr und mehr ein.

Die über Bariumaluminat vorliegenden wenigen Mittheilungen stehen unter einander in keinem Zusammenhange; nirgend begegnet man einem Anlehnen an frühere Beobachtungen oder einer Berücksichtigung von anderer Seite erhaltener, abweichender Resultate. Eine kurze chronologische Zusammenstellung möge über die bezüglich, bisherigen Veröffentlichungen unterrichten.

¹⁾ Näheres darüber in einer späteren Abhandlung.

386 Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate

Dass Thonerde und Baryt sich mit einander zu verbinden vermögen, ist zuerst im Jahre 1799 von Vauquelin¹⁾ beobachtet worden. Kochen von gefällter Thonerde mit Barytwasser lieferte Lösungen und Rückstände, welche Thonerde und Baryt enthielten.

Unverdorben²⁾ will 1824 gefunden haben, dass Chlorbarium aus einer „neutralen“ Lösung von Thonerdekali ein gallertartiges Pulver der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO}$, aus einer überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung aber die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{BaO}$ fälle.

Durch Glühen von Thonerde mit kohlensaurem Baryt und Borsäure gewann Ebelmen³⁾ 1848 vermeintlich einen krystallisirten Thonerdebaryt, erkannte aber 1851⁴⁾ sein Product als reine Thonerde.

Nach einer 1859 von Tissier⁵⁾ gemachten Angabe entsteht beim Vermischen der Lösung eines Barytsalzes mit einer Lösung von Thonerdenatron (von Unverdorben beobachtetes) unlösliches Bariumaluminat nicht.

In demselben Jahre sucht Beketoff⁶⁾ für seine Beobachtung, dass bei der Zersetzung von Aluminium-Barium durch Wasser letzteres keine alkalische Reaction annehme, in der Entstehung von Thonerdebaryt eine Erklärung.

Mitscherlich⁷⁾ findet 1861, dass geglühte Thonerde von weissglühendem Baryt mit Leichtigkeit aufgelöst werde und der resultirende Thonerdebaryt in Wasser etwas, in Salzsäure leicht löslich sei.

Wie Sainte-Claire-Deville⁸⁾ 1862 vorläufig mittheilt, bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Baryt auf gelöste schwefelsaure Thonerde, sowie beim Glühen von salpetersaurem oder kohlen-saurem Baryt mit Thonerde ein in ungefähr 10 Theilen Wasser löslicher, krystallisirbarer Thonerdebaryt von annähernd der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fast gleichzeitig gelingt es Gaudin⁹⁾, in Wasser lösliches Bariumaluminat darzustellen, indem er Mischungen aus Thonerde und Chlorbarium oder aus Thonerde, schwefelsaurem Baryt und Kohle unter Ueberleiten von Wasserdampf glüht. Dabei findet er (in Uebereinstimmung mit Tissier), dass verdünnte Lösungen von Kali- und Natronaluminat durch lösliche Barytsalze nicht gefällt werden. Eine

1) Vauquelin, Ann. de chimie **29**, 270.

2) Unverdorben, Trommsdorff's neues Journal d. Pharm., 9. Bd. 1. Stück, 280 u. Pogg. Ann. **7**, 323.

3) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **22**, 227.

4) Ebelmen, das. [3] **33**, 66.

5) Tissier, Compt. rend. **48**, 627.

6) Beketoff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 376.

7) Mitscherlich, dies. Journ. **83**, 488.

8) Sainte-Claire-Deville, Compt. rend. **54**, 327.

9) Gaudin, das. **54**, 687.

Gewinnung des löslichen Aluminates in reinem Zustande ist nicht versucht worden.

Im Nachfolgenden werde ich über meine Untersuchungen ausführlich berichten.¹⁾

I. Verhalten von Thonerdehydrat²⁾, Chloraluminium, Aluminium gegen Barytlösung und von Aluminium-Barium gegen Wasser.

1. Einwirkung von Barytlösung auf frisch bereitetes Thonerdehydrat.

Vauquelin³⁾ folgert aus Versuchen, welche übrigens mit nicht ganz reinen Materialien angestellt sein dürften, dass beim Zusammenbringen passender Mengen von gefällttem Thonerdehydrat und Baryt eine in Wasser unlösliche Verbindung entstehe, welche durch grössere Mengen Baryt in eine lösliche Substanz übergeführt werden könne.

Nach meinen Erfahrungen entsteht dagegen bei der Einwirkung von Barytwasser auf Thonerdehydrat, gleichviel ob jenes oder dieses im Ueberschuss vorhanden ist, zunächst nur lösliches Aluminat von annähernd der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{aq}$.

Erhitzt man aber die erstentstandene Lösung längere Zeit hindurch mit überschüssigem Thonerdehydrat, so wird

¹⁾ Bei der Analyse von Bariumaluminaten ist der Baryt aus schwach salzsaurer Lösung durch Schwefelsäure, die Thonerde aus dem Filtrate, in einer Platinschale, durch Ammon gefällt worden. Kohlensäure wurde gewöhnlich mit Salzsäure freigemacht, über Natronkalk geleitet und aus der Gewichtszunahme des letzteren ermittelt. Chlor, Brom und Jod kamen als Silberverbindungen zur Wägung.

²⁾ In der Folge sind bezeichnet mit

a) Thonerdehydrat:	die wasserhaltige bezw. gallertartige Thonerde,	
b) wasserfreie Thonerde:	die Substanz Al_2O_3 ,	
c) Barythydrat:	„ „ $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,	} s. weiter unten.
d) getrocknetes Barythydrat:	die Substanz $\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$,	
e) wasserfreier Baryt:	„ „ BaO .	

Wo die unbestimmteren Benennungen Baryt und Thonerde Anwendung gefunden haben, kann über deren Bedeutung kein Zweifel herrschen.

³⁾ Vauquelin, Ann. de chimie 29, 270.

nachträglich etwas unlösliches Aluminat gebildet. Dabei ändert sich das gegenseitige Verhältniss von Baryt und Thonerde in der Lösung; gleichzeitig mit dem Baryt scheidet sich nämlich auf je 1 Mol. desselben mehr als 1 Mol. Thonerde ab. Die dadurch in der Lösung stattfindende relative Anreicherung des Baryts kann durch das im Ueberschuss verwendete Thonerdehydrat nicht ganz verhindert werden, weil es in der Hitze seine Löslichkeit eingebüsst hat.

Schon bei längerem Verweilen unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird Thonerdehydrat schwerer löslich. Auf käufliches, stark wasserhaltiges Thonerdehydrat wirkt Barytlösung nur sehr langsam ein.

Behufs Gewinnung eines leichtlöslichen Thonerdehydrats wurde eine wässrige Lösung von 4,7 Grm. reinem Kalialaun mit 5 Grm., d. h. einer zur Ausfällung der Schwefelsäure etwas mehr als hinreichenden Menge, Chlorbarium versetzt und das vom schwefelsauren Baryt resultirende, auf 250 Cem. gebrachte Filtrat in der Kälte zu überschüssiger, mit Wasser bis zu demselben Volumen verdünnter Ammonflüssigkeit gefügt, aus welcher zuvor die Kohlensäure durch etwas Chlorbarium beseitigt worden war. Das abgeschiedene Thonerdehydrat liess sich mit kaltem Wasser leicht vollkommen auswaschen.

1.¹⁾ Als dieses Präparat mit überschüssiger, kalter Barythydratlösung 1 = 15 (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 11,96 Mol. BaO) vermischt und sodann kurze Zeit hindurch erhitzt wurde, hinterblieb pulveriger, nur Spuren von Thonerde führender, kohlensaurer Baryt.

Der in Salzsäure unter Aufbrausen leicht lösliche Rückstand lieferte:

$$\begin{array}{l} 0,1078 \text{ Grm. BaSO}_4 = 0,0708 \text{ Grm. (= 13,62 Mol.) BaO} \\ \text{und } 0,0035 \text{ „ (= 1,00 „) Al}_2\text{O}_3. \end{array}$$

Die Lösung gab:

$$\begin{array}{l} 4,8987 \text{ Grm. BaSO}_4 = 3,2167 \text{ Grm. (= 11,93 Mol.) BaO} \\ \text{und } 0,1815 \text{ „ (= 1,00 „) Al}_2\text{O}_3. \end{array}$$

Die zur Bildung der erhaltenen beträchtlichen Menge kohlensauren Baryts erforderliche Kohlensäure ist durch das Thonerdehydrat zugeführt worden, welches dieselbe bei seiner Herstellung unter Mitwirkung des Ammons dem Waschwasser entzogen hat.

In Bestätigung des Gesagten wurden bei den Versuchen 2. u. 3. mit Thonerdehydrat, welches unter Verwendung ausgekochten und bei

¹⁾ Um auf die einzelnen Versuche und Präparate bequem verweisen zu können, sind dieselben durch fett gedruckte Zahlen numerirt. Für einen Versuch und das dabei erzielte Präparat gilt dieselbe Zahl.

Luftabschluss wieder erkalteten Wassers hergestellt war, nur sehr wenig Kohlensäure enthaltende Rückstände gewonnen. Die Bildung einer geringen Menge kohlensauren Baryts in Folge der Einwirkung atmosphärischer Kohlensäure lässt sich beim Operiren mit alkalischen barythaltigen Flüssigkeiten schwer vermeiden.

2. Als auf annähernd die gleiche Menge Thonerdehydrat wie in Versuch 1, unter den dort angegebenen Bedingungen, nur soviel Barythydrat (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 1,16 Mol. BaO) einwirkte, dass ein geringer Theil der Thonerde ungelöst blieb, ging aller Baryt, mit Ausnahme des durch atmosphärische Kohlensäure gefällten, in die Lösung über.

Der Rückstand lieferte:

0,0090 Grm. CO_2 ,	äquivalent	0,0313 Grm. (= 1,03 Mol.) BaO ,
0,0405 „ BaSO_4	=	0,0266 „ (= 0,87 „) „
	und	0,0205 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 .

Die Lösung gab:

0,5272 Grm. BaSO_4	=	0,3462 Grm. (= 1,19 Mol.) BaO
	und	0,1960 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 .

3. Abweichend vom vorigen Versuche, lieferte ein 120 Grm. betragendes Gemisch von viel Thonerdehydrat und einer wässrigen Lösung von wenig Barythydrat (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 0,46 Mol. BaO) nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade einen Rückstand, welcher auch nach möglichstem Auswaschen zwar nicht gerade viel, aber immerhin weit mehr Baryt enthielt, als davon durch atmosphärische Kohlensäure unlöslich gemacht sein konnte. Das Ungelöste hatte noch vollkommen das Aussehen von Thonerdegallerte. In der Lösung waren auf je 1 Mol. Al_2O_3 1,88 Mol. BaO enthalten, gegenüber 1,19 Mol. BaO bei Versuch 2.

Der Rückstand lieferte:

0,0048 Grm. CO_2 ,	äquivalent	0,0167 Grm. (= 0,02 Mol.) BaO ,
0,1632 „ BaSO_4	=	0,1072 „ (= 0,14 „) „
	und	0,5220 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 .

Die Lösung gab:

0,4765 Grm. BaSO_4	=	0,3129 Grm. (= 1,88 Mol.) BaO
	und	0,1120 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 .

2. Einwirkung von Barytlösung auf eine Lösung von Chloraluminium.

Den Ergebnissen obiger Versuche widerspricht die weitere Angabe Vauquelin's (a. a. O.), dass der durch Barythydrat in einer Lösung von Chloraluminium erzeugte, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Niederschlag vor der völligen Auflösung aus Thonerde und Baryt bestehe.

390 Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate

Wie sich indessen gezeigt hat, sind die beim Vermischen beliebiger Mengen von Chloraluminiumlösung und Barythydrat resultirenden Niederschläge immer fast reines Thonerdehydrat. Der Barytgehalt des letzteren ist so gering, dass er wohl als durch atmosphärische Kohlensäure veranlasst betrachtet werden darf. Wird Barytwasser in Chloraluminiumlösung oder auch umgekehrt letztere in ersteres eingetragen, so findet eine Umsetzung im Sinne folgender Gleichung statt:

Kommt überschüssiger Baryt zur Verwendung, so löst ungefähr je 1 Molekül desselben 1 Mol. Thonerde auf.

Die Chloraluminiumlösungen wurden aus Lösungen von reinem Kalialaun durch Umsetzung mit einem geringen Ueberschusse von Chlorbarium dargestellt.

10 Grm. der Lösung a enthielten 0,0287 Grm. Al und 0,0410 Grm. Ba.

10 Ccm. „ „ b „ „ 0,0541 „ „ „ 0,0030 „ „

10 Ccm. des verwendeten Barytwassers α enthielten 0,2175 Grm. Ba.

10 „ „ „ „ „ β „ 0,2323 „ „

Nach dem Vermischen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, wurde mit heissem Wasser verdünnt. Zum Auswaschen der Niederschläge diente ebenfalls heisses Wasser.

4. 19,30 Ccm. Barytwasser α in 20,2490 Grm. Chloraluminiumlösung a eingetragen. Neutralitätspunkt mit Phenolphthaleïn nicht scharf erkennbar.

Der Niederschlag lieferte:

0,0041 Grm. (= 0,02 Mol.) BaSO_4 = 0,0024 Grm. Ba

0,1051 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0561 „ Al.

Die Lösung gab:

0,8510 Grm. (= 75 Mol.) BaSO_4 = 0,5004 Grm. Ba

0,0050 „ (= 1 „) Al_2O_3 = 0,0027 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.
0,5028 Grm.	0,5028 Grm. Ba
0,0588 „	0,0581 „ Al.

5. Umgekehrt wie vorhin 22,98 Ccm. Chloraluminiumlösung b in 40 Ccm. Barytwasser β eingetragen, d. h. in die nach der Rechnung zur Neutralisation erforderliche Menge.

Der Niederschlag lieferte:	Die Lösung gab:
Spur BaSO_4	1,5870 Grm. BaSO_4 = 0,9331 Grm. Ba
0,2367 Grm. Al_2O_3 = 0,1264 Grm. Al.	Keine Al_2O_3 .

Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.

0,9359 Grm. Ba

0,1243 „ Al.

6. 50 Ccm., d. i. eine überschüssige Menge, Barytwasser β in 22,98 Ccm. Chloraluminiumlösung b eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:

0,0159 Grm. (= 0,08 Mol.) BaSO_4 = 0,0093 Grm. Ba

0,0840 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0449 „ Al.

Die Lösung gab: 1,9747 Grm. BaSO_4 = 1,1611 Grm. Ba

0,1531 „ Al_2O_3 = 0,0818 „ Al.

Gefunden

in Summa.

1,1704 Grm.

0,1267 „

Berechnet aus dem

Gehalte der Lösungen.

1,1682 Grm. Ba

0,1243 „ Al.

Die Lösung enthält auf je 1 Mol. Al_2O_3 1,11 Mol. BaO.

7. Umgekehrt wie in Versuch **6**, 20,2875 Grm. Chloraluminiumlösung a in 25,6 Ccm. Barytwasser α eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:

0,0027 Grm. (= 0,09 Mol.) BaSO_4 = 0,0016 Grm. Ba

0,0132 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0070 „ Al.

Die Lösung gab: 1,0882 Grm. BaSO_4 = 0,6398 Grm. Ba

0,0960 „ Al_2O_3 = 0,0513 „ Al.

Gefunden

in Summa.

0,6414 Grm.

0,0583 „

Berechnet aus dem

Gehalte der Lösungen.

0,6400 Grm. Ba

0,0582 „ Al.

In der Lösung kommen auf je 1 Mol. Al_2O_3 0,95 Mol. BaO.

7a. Ebenso 20,2875 Grm. Chloraluminiumlösung a in 22,6 Ccm. Barytwasser α eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:

0,0060 Grm. (= 0,04 Mol.) BaSO_4 = 0,0035 Grm. Ba

0,0663 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0354 „ Al.

Die Lösung gab: 0,9725 Grm. BaSO_4 = 0,5718 Grm. Ba

0,0432 „ Al_2O_3 = 0,0231 „ Al.

Gefunden

in Summa.

0,5753 Grm.

0,0585 „

Berechnet aus dem

Gehalte der Lösungen.

0,5748 Grm. Ba

0,0582 „ Al.

In der Lösung kommen auf je 1 Mol. Al_2O_3 0,93 Mol. BaO.

3. Einwirkung von Barytlösung auf Aluminium.

Die mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Barytlösung auf Thonerdehydrat, insbesondere das S. 387 u. 388 erwähnte Auftreten von unlöslichem Thonerdebaryt liessen die Kenntniss des (meines Wissens bisher noch nicht besprochenen) Verhaltens von Barytlösung gegen Aluminium als wünschenswerth erscheinen. Da letzteres bekanntlich gegen Wasser sehr resistent ist, aber von gelösten alkalischen Erden leicht angegriffen wird, so ermöglicht die Verwendung von mässig überschüssigem Metall an Stelle des Thonerdehydrats eine directe Beobachtung der etwa beim Absättigen von Baryt mit Thonerde sich bildenden, schwer oder nicht löslichen Substanzen.

Natürlich dürfen Abscheidungen, welche bei diesbezüglichen Versuchen auftreten, nur dann ohne Weiteres als Producte der Reaction zwischen Thonerde und Baryt angesehen werden, wenn ganz reine Materialien zur Anwendung gekommen sind.

Reines Aluminium ist aber nicht leicht zu erlangen. Das mir zu Gebote stehende Metall war durch Silicium verunreinigt und musste zur Entstehung unlöslicher kieselsaurer Verbindungen Anlass geben.

Gleich hier sei bemerkt, dass Kieselsäure selbst aus relativ barytreichen Lösungen Thonerde fällt und andererseits auch bei Gegenwart überschüssiger Thonerde Baryt abscheidet. So erzeugt kieselsaures Natron in einem grossen Ueberschuss einer Lösung, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 2 Mol. BaO vorhanden sind, Niederschläge, welche ungefähr 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. BaO auf je 2 Mol. SiO_2 enthalten.

S. Ein mit kochendem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschener Niederschlag gab 0,0490 Grm. (= 1 Mol.) Al_2O_3 ; 0,1299 Grm. BaSO_4 = 0,0853 Grm. (= 1,17 Mol.) BaO und 0,0558 Grm. (= 1,96 Mol.) SiO_2 .

Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur lässt sowohl Aluminium-Folie wie -Draht unverändert.

Uebergiesst man aber Aluminiumdraht mit Barytwasser, so beginnt alsbald die Auflösung unter Abscheidung von nicht näher untersuchten leichten, schwarzen Flitterchen. Die Flüssigkeit, welche auf den, überschüssig verwendeten, Draht anscheinend nicht mehr wirkt, greift Aluminiumfolie noch lebhaft an.

Wenn auf je 1 Mol. BaO 1 Mol. Al_2O_3 gelöst ist, so verschwindet zwar weiterhin zugefügte Folie noch langsam, jedoch scheidet sich dafür ein undeutlich krystallinisches, fast nur aus Thonerdehydrat bestehendes Pulver ab. Darin ist so wenig Baryt enthalten, dass eine Abscheidung von diesem auf die neben ihm vorhandene Kieselsäure (vgl. Versuch 8) und Kohlensäure zurückgeführt werden kann. Verdünnte Salzsäure löst die Fällung naturgemäss nur schwierig und nicht vollkommen.

Die Flüssigkeit, worin der Niederschlag sich gebildet hat, enthält Thonerde und Baryt nach wie vor in demselben Verhältniss, 1 Mol. : 1 Mol., wie die Flüssigkeiten, welche durch Behandeln von überschüssigem Thonerdehydrat mit Barylösung zunächst entstehen.

9. Eine Lösung von 0,8650 Grm. Barythydrat in 25 Grm. Wasser und 0,5 Grm. $\frac{1}{2}$ Mm. dicker Aluminiumdraht entwickelten nach zwölf Stunden kaum noch Wasserstoff. Als die jetzt hinzugefügte, stets im Ueberschuss erhaltene Aluminiumfolie weitere 24 Stunden eingewirkt hatte, wurde die Mischung filtrirt und der Rückstand mit gekochtem, bei Luftabschluss wieder erkaltetem Wasser, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, ausgewaschen.

Der Rückstand gab (Aluminiumdraht entfernt):

0,0103 Grm.	(= 0,08 Mol.) CO_2
0,0206 „	(= 0,12 „) SiO_2
0,0567 Grm. BaSO_4 = 0,0372 Grm.	(= 0,09 „) BaO
und 0,2840 „	(= 1,00 „) Al_2O_3 .

Die Lösung erforderte:

zur Neutralisation 5,06 Cem. Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,3871 Grm. (= 1,05 Mol.) BaO ,

lieferte:

0,5808 Grm. BaSO_4 = 0,3814 „	(= 1,03 „) BaO
und 0,2488 „	(= 1,00 „) Al_2O_3 .

Gefunden: 0,4186 Grm. BaO = 0,8618 Grm. Barythydrat.

Angewendet: 0,8650 „ „

Einwirkung bei Siedhitze.

Siedendes Wasser verwandelt wohl Aluminiumfolie langsam in Thonerdehydrat, wirkt aber auf Aluminiumdraht nicht ein.

Beim Erhitzen von Barytwasser mit Aluminiumdraht treten zunächst wieder nur die schwarzen Flitterehen auf. Nach einigen Stunden aber, wenn das Metall nicht mehr stark angegriffen wird, scheidet sich eine anscheinend krystallinische Substanz ab, und zwar zum Theil als eine die Gefässwandung bedeckende Kruste, welche in den dünnsten Partien aus mikroskopischen, durchsichtigen, traubigen Gebilden besteht, zum Theil als grobes, grauweisses Pulver.

Die in verdünnter Salzsäure wieder nur schwierig und unvollständig löslichen Fällungen sind nicht gleichartig. Während in der, hauptsächlich aus Thonerdehydrat bestehenden, Krystallkruste Baryt und Kieselsäure in einem Verhältniss anwesend sind, welches von demjenigen im Niederschlage 8 nicht allzusehr abweicht, findet sich in der Gesamtabcheidung weit mehr Baryt, als durch die neben ihm vorhandene Kieselsäure und Kohlensäure unlöslich gemacht sein kann. Hier, wie bei der Einwirkung von heisser Barytlösung auf überschüssiges Thonerdehydrat, muss die Bildung eines schwerlöslichen Thonerdebaryts angenommen werden.

Ganz wie bei dem entsprechenden Versuche (3) mit Thonerdehydrat, enthält die über den Abscheidungen befindliche Flüssigkeit auf je 1 Mol. Al_2O_3 weit mehr als ein Mol. BaO .

10. 0,6450 Grm. Aluminiumdraht, 1,0150 Grm. Barythydrat und 25 Grm. Wasser wirkten 36 Stunden auf einander. Die Abscheidung betrug annähernd 1 Grm.

0,3375 Grm. der erhaltenen krystallinischen Kruste gaben:

	0,0115 Grm. =	3,41 % (= 0,10 Mol.)	SiO_2
0,0400 Grm. BaSO_4 = 0,0263	„ =	7,78 „ (= 0,09 „)	BaO
und 0,1918	„ =	56,83 „ (= 1,00 „)	Al_2O_3 .
0,1722 „ derselben			
Substanz gaben:	0,0557	„ =	32,35 „ (= 3,26 „) H_2O .
			100,37

Die Lösung erforderte:

zur Neutralisation 5,13 Ccm. Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,3924 Grm. (= 2,05 Mol.) BaO,

lieferte:

0,5677 Grm. BaSO₄ = 0,3728 „ (= 1,95 „) BaO
und 0,1288 „ (= 1,00 „) Al₂O₃.

Die analysirte feste Substanz verhielt sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie Thonerdehydrat.¹⁾ Während je einer Stunde verlor dieselbe bei 100° nur eine Spur, bei 140° 12,89 %, bei 250° 25,38 % Wasser. Erst durch heftiges Glühen konnte alles Wasser ausgetrieben werden.

11. 0,5 Grm. Aluminiumdraht, 1 Grm. Barythydrat und 25 Grm. Wasser wirkten 24 Stunden auf einander.

Die gesammte Abscheidung gab (Aluminiumdraht entfernt):

0,0040 Grm. (= 0,13 Mol.) CO₂

0,0158 „ (= 0,38 „) SiO₂

0,1632 Grm. BaSO₄ = 0,1072 „ (= 1,00 „) BaO.

Die Lösung erforderte:

zur Neutralisation 5,15 Ccm. Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,3940 Grm. (= 1,80 Mol.) BaO,

lieferte:

0,5736 Grm. BaSO₄ = 0,3767 „ (= 1,72 „) BaO

und 0,1475 „ (= 1,00 „) Al₂O₃.

Nach diesen und den früheren Versuchen 1—3, 6—7a u. 9 darf wohl angenommen werden, dass bei der Behandlung von überschüssigem Aluminium mit heissem Barytwasser zunächst eine je 1 Mol. Al₂O₃ auf 1 Mol. BaO enthaltende Lösung entsteht, später aber für weiterhin angegriffenes Metall eine demselben mehr als äquivalente Menge Thonerdehydrat in Verbindung mit wechselnden, immerhin nicht grossen Mengen Baryt abgeschieden wird. Einer Steigerung des Gehaltes der Lösung an Baryt im Verhältniss zur Thonerde kann das Metall schliesslich nicht mehr vorbeugen, weil es in Folge von Inkrustirung allmählich ausser Reaction tritt. Frischer Aluminiumdraht veranlasst sofort wieder lebhaft Wasserstoffentwicklung.

Vielleicht bilden sich bei der Einwirkung einer, Thonerde und Baryt im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. enthal-

¹⁾ Vgl. Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. 83, 455, u. v. Bunsdorff, Pogg. Ann. 27, 275.

tenden Lösung auf Thonerdehydrat oder Aluminium unter geeigneten Bedingungen intermediär thonerdereichere lösliche Bariumaluminate, aus welchen nachher Wasser in der Kälte Thonerdehydrat, in der Hitze neben diesem geringe Mengen schwerlösliches Aluminat abscheidet. Spätere Versuche (vgl. S. 407 u. 408) werden noch zeigen, dass bisweilen kaltes Wasser leichter als heisses Bariumaluminate unter Abspaltung von Baryt zersetzt.

4. Einwirkung von Wasser auf Aluminium-Barium.

Die Beobachtung, dass in den Flüssigkeiten, welche beim Behandeln von Aluminium mit Barytwasser entstehen, sowie auch in später beschriebenen Aluminaten der Barytgehalt annähernd durch Titriren mit Säuren ermittelt werden kann (vgl. Versuche: 9—11, 36, 64), entspricht wenig einer Angabe Beketoff's¹⁾, nach welcher Aluminium-Barium Wasser zersetzen soll, ohne demselben alkalische Reaction zu ertheilen.

Wie aber meine Versuche ergeben haben, nimmt bereits kaltes Wasser in Berührung mit Aluminium-Barium, während langsam Wasserstoff entweicht, bald alkalische Reaction an. Siedendes Wasser wirkt auf die Legirung unter wesentlich denselben Erscheinungen, wie Barytwasser auf Aluminium. Nach einiger Zeit bilden sich krystallinische Abscheidungen und es resultirt eine Flüssigkeit, deren Gehalt an Baryt durch Neutralisiren mit Säuren festgestellt werden kann.

12. 0,4015 Grm. Aluminium-Barium²⁾ entwickelten nach zehnstündigem Erhitzen mit 20 Grm. Wasser nur noch langsam Wasserstoff.

¹⁾ Beketoff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 376 (im Auszuge).

²⁾ Darstellung (die Originalabhandlung Beketoff's war mir nicht zugänglich). Eine Mischung von 40 Grm. wasserfreiem Baryt (aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) und 12,5 Grm. entwässertem Chlorbarium wurden in einem hessischen Tiegel mit 4,2 Grm. zerschnittenem Aluminiumdraht geschichtet, sodann im Kohlenfeuer etwa zehn Minuten eben zum Schmelzen erhitzt. Unter Aufschäumen entwickelte sich brennbares Gas; ein Theil des Aluminiums stieg an die Oberfläche. Die erkaltete, steinharte, grossblasige Schmelzmasse zeigte, nach dem Zerschlagen, blättrige,

Die gebildete Abscheidung bestand zum Theil aus mikroskopischen, undeutlich-prismatischen Gebilden.

0,1130 Grm. der Abscheidung gaben:

	0,0135 Grm. = 11,95 % (= 0,44 Mol.)	SiO ₂
0,0160 Grm. BaSO ₄ = 0,0105 „	= 9,29 „ (= 0,13 „)	BaO
	0,0527 „ (= 46,64 „ (= 1,00 „)	Al ₂ O ₃
	32,12 „ (= 3,94 „)	H ₂ O
	100,00	

Die Lösung erforderte:

zur Neutralisation 14,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,1117 Grm. (= 1,47 Mol.) BaO,

lieferte:

0,1725 Grm. BaSO₄ = 0,1133 „ (= 1,50 „) BaO
und 0,0510 „ (= 1,00 „) Al₂O₃.

II. Verbindungen von Thonerde mit Baryt.

Zur Reingewinnung der bei den meisten obigen Versuchen in Lösung gegangenen Verbindung von je 1 Mol. Al₂O₃ und 1 Mol. BaO, behandelte ich, nach den Angaben von Sainte-Claire-Deville¹⁾, reine schwefelsaure Thonerde mit überschüssigem Barythydrat und Wasser. Die unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen gewonnenen Flüssigkeiten enthielten auf je 1 Mol. Al₂O₃ stets mehr als 1 Mol. (aber weniger als 2 Mol.) BaO. Alkohol, welchen Sainte-Claire-Deville benutzte, um seine Substanz zu krystallisiren, erzeugte in den verschiedenen Lösungen Niederschläge von bald mehr, bald weniger ausgebildeten mikroskopischen Kryställchen, welche bei der Analyse

fast weisse Bruchflächen erbsengrosser Metallkügelchen. Mechanisch konnten die letzteren nicht abgetrennt werden. Indessen kaltes Wasser, welches unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff die Schlacke rascher als die Legirung löst, ermöglichte, diese zu isoliren. Geschah die Schmelzung bei zu hoher Temperatur, so bestanden die gesammelten Metallkörner nur aus Aluminium; das Barium hatte sich vermuthlich verflüchtigt (vgl. Mallet, Ann. d. Chem. **186**, 155). Der bei Versuch 12 zersetzte Theil (0,1820 Grm.) der Legirung enthielt 3,46 % Si, 62,20 % Ba und 34,34 % Al. Im Durchschnitt besass aber das Aluminium-Barium nicht solch hohen Bariumgehalt; denn manche Metallkörner wurden vom Wasser kaum angegriffen.

¹⁾ Sainte-Claire-Deville, Compt. rend. **54**, 327.

398 Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate

weder unter einander, noch mit den Angaben Sainte-Claire-Deville's übereinstimmende Werthe gaben und deren Zusammensetzung nicht auf eine einfache Formel passt.

13. 0,2212 Grm. einer aus zierlichen, durchsichtigen Nadelchen bestehenden Fällung¹⁾ gaben 0,1960 Grm. BaSO₄ und 0,0495 Grm. Al₂O₃.

0,2861 Grm. derselben Substanz lieferten 0,0572 Grm. H₂O.

Gefunden.		Sainte-Claire-Deville fand in seiner Substanz (a. a. O.):
Al ₂ O ₃	22,38 % = 1,00 Mol.	30,8 % = 1,00 Mol.
BaO	58,18 „ = 1,75 „	49,2 „ = 1,08 „
H ₂ O	19,99 „ = 5,12 „	20,0 „ = 3,72 „
<hr/> 100,55		

Beim Versuche, die gewonnenen, in der Zusammensetzung variirenden Lösungen einzukochen, wurden stets identische Krystallisationen erhalten.

14. 0,7220 Grm. Substanz gaben 0,6743 Grm. BaSO₄ und 0,1484 Grm. Al₂O₃.

15. 0,7539 Grm. Substanz einer anderen Darstellung lieferten 0,6985 Grm. BaSO₄ und 0,1547 Grm. Al₂O₃.

Berechnet.				Gefunden.	
				14.	15.
Al ₂ O ₃	=	103	= 20,64 %	20,55	20,53
2 BaO	=	306	= 61,32 „	61,33	60,84
5 H ₂ O	=	90	= 18,04 „	—	—
		499	100,00		

Ich bezeichne diese Verbindung im wasserhaltigen Zustande als Thonerdedibaryt. Für weiterhin zu beschreibende Substanzen sind analoge, aus der analytischen Zusammensetzung hergeleitete Benennungen gewählt.

1. Thonerdedibaryt.

Diese Substanz wird zweckmässig wie folgt erhalten. Man übersättigt verdünnte, heisse Alaunlösung mit Ammon, befreit das abgeschiedene Thonerdehydrat durch Auswaschen

¹⁾ Derartige Abscheidungen wurden zur Analyse wiederholt mit der Flüssigkeit, worin sie entstanden waren, d. h. verdünntem Alkohol oder Wasser, benetzt und zwischen Fliesspapier (schliesslich vollkommen) trocken gepresst.

mit heissem Wasser von der grössten Menge Schwefelsäure, mischt es, noch feucht, in einer Porcellanschale mit etwas mehr¹⁾ als der berechneten Menge Barytwasser ($1=15$), erhitzt den Schaleninhalt zum Sieden, filtrirt ihn heiss in einen Kolben und kocht in diesem das Filtrat über lebhaftem Feuer ein.²⁾ Sobald die Lösung bis auf etwa das Achtfache des darin enthaltenen Thonerdedibaryts concentrirt ist, beginnt die Abscheidung des letzteren in isolirten, wasserhellen Krystallen. Mit der Zeit werden dieselben trübe und verwachsen zu Drusen oder einer zusammenhängenden Kruste. Nach dem Abgiessen der verbleibenden Mutterlauge, wäscht man die Krystallisation mit heissem Wasser und sucht dieselbe aus dem Kolben zu entfernen. Die fest anhaftenden Theile lösen sich ab, wenn der Kolben, nachdem etwas kaltes Wasser hineingebracht ist, an den betreffenden Stellen über der Flamme erhitzt wird.

Abgesehen von einer höchst geringen Verunreinigung durch kohlen sauren Baryt, bestehen die zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle aus reinem Thonerdedibaryt.

16. 0,6105 Grm. Substanz gaben 0,5695 Grm. BaSO_4 und 0,1254 Grm. Al_2O_3 .

Gefunden: Al_2O_3 [20,64]³⁾ 20,54 %; BaO [61,32] 61,26 %.

Herr Dr. Fock, welcher die Güte hatte, die Krystalle im mineralogischen Institut des Herrn Professor Dr. Groth in Strassburg zu messen, theilt mir über die Ergebnisse Folgendes mit:

¹⁾ Vgl. S. 413, Anmerkung.

²⁾ Beim ersten Aufwallen wird unter Aufschäumen leicht ein Theil der Flüssigkeit aus dem Kolben getrieben; nachher findet ruhiges Sieden statt.

³⁾ Den gefundenen Werthen sind, wie hier so auch vielfach später, die aus den mitgetheilten Formeln berechneten der Kürze und bequemen Vergleichung wegen in Parenthese [] beigelegt.

„Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,8545 : 1 : 0,9888,$$

$$\alpha = 99^{\circ} 20\frac{1}{2}' \quad A = 100^{\circ} 35'$$

$$\beta = 91 \quad 52 \quad B = 95 \quad 20$$

$$\gamma = 109 \quad 26\frac{1}{2}' \quad C = 110 \quad 3.$$

Trübe weisse Krystalle der Combination:

$$b = (010) \infty \bar{P} \infty, \quad a = (100) \infty \bar{P} \infty,$$

$$m = (\bar{1}\bar{1}0) \infty 'P, \quad n = (\bar{1}\bar{4}0) \infty 'P4,$$

$$q = (0\bar{1}1) 'P, \infty, \quad c = (001) 0P,$$

$$o = (\bar{1}\bar{2}1) 2' \bar{P}2, \quad r = (101) 'P' \infty,$$

$$d = (102) \frac{1}{2} 'P' \infty, \quad g = (\bar{1}01) \bar{P} \infty.$$

Thonerdedibaryt ist selbst als Pulver fast geschmacklos und in kaltem Wasser kaum löslich. Grössere Krystalle werden von Wasser nur langsam angegriffen. Zur Herstellung von Lösungen kocht man die grob gepulverte Substanz zweckmässig mit der 30fachen Menge Wasser. Zwar vermag auch schon die 20fache Menge des letzteren eine Auflösung zu bewirken, aber auffallender Weise erst bei andauerndem Erhitzen. Das 15fache Gewicht Wasser lässt einen Theil der Substanz ungelöst.

17. Je 5 Grm. Substanz lösten sich beim Kochen (am Rückflusskühler) mit 150 Grm. Wasser in zwei Minuten, mit 125 Grm. in zehn Minuten, mit 100 Grm. in einer Stunde, wurden indess von 75 Grm. während einer Stunde nur theilweise aufgenommen.

Die anfangs trübe Lösung klärt sich alsbald unter Abscheidung einer geringen Menge weisser Flocken. Sie reagirt stark alkalisch und besitzt einen intensiv-kaustischen Geschmack.

Beim Einkochen derselben krystallisirt wieder Thonerdedibaryt, aber erst dann, wenn auf einen Theil Salz nur noch sieben Theile Wasser vorhanden sind, also bei weit höherer Concentration, als das Verhalten der Verbindung gegen siedendes Wasser erwarten lässt. Dass hier eine Verzögerung der Krystallisation durch Entstehen übersättigter Lösungen stattfindet, ist nicht wahrscheinlich, da in die Lösung ge-

brachte Krystalle von Thonerdedibaryt die Abscheidung nicht beschleunigen.

Unterbricht man das Erhitzen, so hört die Krystallbildung auf; die heiss abgegossene Mutterlauge bleibt bis zum völligen Erkalten unverändert. Wird aber eine bis zur beginnenden Krystallisation eingekochte Thonerdedibarytlösung im verschlossenen Rohr (um Entweichen von Wasser zu verhüten) durch siedendes Wasser erhitzt, so krystallisiren binnen weniger Stunden bis zu 50 pCt. der gelösten Substanz unverändert aus. In weniger concentrirten Lösungen beginnt die Abscheidung erst nach längerem Erhitzen.¹⁾

Bei dieser Neigung concentrirter Thonerdedibarytlösungen, in der Hitze ihren Salzgehalt zu verringern, ist es nicht auffallend, dass (nach den Versuchen unter 17) die Behandlung von fester Substanz mit siedendem Wasser nur verdünntere Lösungen liefert.

Auch durch Zusatz von Alkohol wird der Thonerdedibaryt aus seinen Lösungen in der Hitze mit unveränderter Zusammensetzung wieder abgeschieden und zwar in Form eines aus mikroskopischen, kurzen Stäbchen bestehenden, beim Erkalten der Mischung sich vermehrenden Niederschlages.

18. 0,3725 Grm. der zwischen Filtrirpapier trocken gepressten Fällung gaben 0,3447 Grm. BaSO_4 und 0,0767 Grm. Al_2O_3 .

Gefunden: BaO [61,32] 60,76; Al_2O_3 [20,64] 20,59.

Die Widerstandsfähigkeit des Thonerdedibaryts der lösenden Wirkung des Wassers gegenüber, sowie seine Eigenschaft, aus den Lösungen nur in der Hitze und zwar um so rascher zu krystallisiren, je weniger Wasser anwesend ist, lassen vermuthen, dass er in den Lösungen nicht präexistirt, sondern erst im Momente der Abscheidung aus einer lös-

¹⁾ Hiernach kann obige Angabe, dass aus Thonerdedibarytlösungen beim Einkochen erst Salz krystallisirt, wenn die Concentration 1 = 8 erreicht ist, nicht allgemein richtig sein. Sie bezieht sich nur auf Lösungen geringerer Mengen (5—15 Grm.) der Verbindung und setzt rasches Concentriren voraus.

402 Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate
licheren Substanz, vielleicht in Folge der Abspaltung von
Wasser, sich bildet.

Verhalten des Thonerdedibaryts beim Erhitzen.
— Die Krystalle von Thonerdedibaryt decrepitiren bei
raschem Erhitzen, verlieren dagegen bei allmählicher Stei-
gerung der Temperatur ihr Wasser, ohne die Form zu ändern.
Als Rückstand hinterbleibt ein locker zusammenhängendes
Pulver, welches durch Glühen im Platintiegel selbst über
dem Gebläse nicht zum Schmelzen gebracht werden kann.

Ueber den Wasserverlust, welchen die Substanz in einer
trockenen, indifferenten Atmosphäre bei verschiedenen Tem-
peraturen erleidet, unterrichten die in Tabelle I, B (S. 420)
aufgeführten Versuchswerthe. Nach denselben sind alle 5
Mol. Wasser des Thonerdedibaryts verhältnissmässig fest ge-
bunden. Bei 125° giebt derselbe noch kein Wasser an
trockene Luft ab; Erhitzen auf 155° treibt 2 Mol. Wasser
langsam, das dritte Molekül noch langsamer aus; eine Constanz
des Gewichtes stellt sich aber erst ein, nachdem bereits ein
Theil des vierten Mol. Wasser entwichen ist. Eine successive
Steigerung der Temperatur auf 180°, 205°, 250° veranlasst
das Entweichen weiterer Mengen Wasser und führt nach
längerer Zeit in jedem Falle zu constantem Gewichte. Die
vollständige Entfernung des vierten Mol. Wasser gelingt erst
bei ungefähr 300°. Besonders fest ist das letzte, fünfte Mol.
Wasser gebunden; denn selbst bei mässiger Rothgluth wird
noch ein Theil desselben zurückgehalten.

Da bekanntlich auch Barythydrat 1 Molekül durch Er-
hitzen nur schwierig auszutreibendes Wasser besitzt, so schien
die Möglichkeit, dass das letzte Mol. Wasser des Thonerde-
dibaryts durch Baryt festgehalten werde, nicht fern zu liegen,
und zwar um so weniger, als der weiter unten beschriebene
Thonerdetribaryt zugleich 1 Mol. Baryt und 1 Molekül sehr
fest gebundenes Wasser mehr als der Thonerdedibaryt ent-
hält. Indess haben vergleichende Versuche die verschiedene
Natur des vorzugsweise fest gebundenen Wassers in Baryt-
hydrat und Thonerdedibaryt augenfällig dargethan und un-
wahrscheinlich gemacht, dass das letzte Mol. Wasser des

Thonerdedibaryts zu Baryt in einer näheren Beziehung stehe.

Beim Glühen im trockenen Gasstrom entweicht das Wasser des getrockneten Barythydrats nur sehr allmählich (s. weiter unten), dasjenige des Thonerdedibaryts fast plötzlich (vgl. Tab. I, B). Erhitzt man aber die Substanzen mit dichromsaurem Kali, so verliert, bei dessen beginnendem Schmelzen¹⁾, getrocknetes Barythydrat in Folge chemischer Umsetzung sein gesamtes Wasser sehr rasch (s. weiter unten), während Thonerdedibaryt nicht alles Wasser, sondern nur einen durch die herrschende Temperatur bestimmten Antheil desselben austreten lässt. Ungefähr $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser wird noch zurückgehalten, wenn das dichromsaure Kali bereits völlig geschmolzen ist.

19. Eine aus Thonerdedibaryt und der fünffachen Menge dichromsaurem Kali bestehende Mischung wurde in den mittleren Theil einer Glasröhre gebracht, welche an dem einen Ende bajonettartig ausgezogen, an dem anderen ebenso aufgebogen und mit einem Chlorcalciumrohr versehen war. Während des nun folgenden Erhitzens trat ein langsamer Strom trockener und von Kohlensäure befreiter Luft in das ausgezogene Ende der Röhre ein.

I. 0,9656 Grm. des Präparates 16 lieferten beim Erhitzen mit dichromsaurem Kali:

1) bis zum ruhigen Fliesen	
der Schmelze	0,1577 Grm. = 16,33 % = 4,53 Mol. H ₂ O,
2) bis zur Rothgluth	0,1770 „ = 18,33 „ = 5,08 „ „ .

II. 0,9505 Grm. derselben Substanz gaben:

1) beim Erhitzen bis zum ruhigen Schmelzen	0,1540 Grm. = 16,20 % = 4,49 Mol. H ₂ O,
2) beim weiteren, 15 Minuten dauernden Schmelzen	0,1657 „ = 17,43 „ = 4,83 „ „ ,
3) bei Rothgluth	0,1732 „ = 18,22 „ = 5,05 „ „ .

Die Abwesenheit von locker gebundenem Wasser im Thonerdedibaryt dürfte zu Gunsten der angedeuteten Möglichkeit sprechen, dass die Abscheidung der Verbindung mit einem Abspalten von Wasser Hand in Hand gehe.

Aus dem Verhalten des Thonerdedibaryts bei verschie-

¹⁾ Der Schmelzpunkt des dichromsauren Kalis liegt zwischen den Siedepunkten des Quecksilbers, 360°, und des Schwefels, 440°.

denen Temperaturen kann die Existenz wasserärmerer Verbindungen von bestimmter, auf einfache Formeln passender Zusammensetzung nicht gefolgert werden. Wie Tabelle I, B ausweist, werden bei wohl jeder constant erhaltenen Temperatur die aus Thonerdedibaryt innerhalb aufeinander folgender gleicher Zeiträume entweichenden Wassermengen stetig geringer, endlich unmerklich. Indessen stimmt der schliessliche Verlust mit demjenigen, welcher sich nach der mitgetheilten Formel für das Freiwerden ganzer Moleküle berechnet, entweder nicht überein oder doch nur zufällig, da für kein grösseres Temperaturintervall das Gewicht constant bleibt.

Verhalten von gelöstem Thonerdedibaryt gegen Kohlensäure. — Behandelt man eine verdünnte Thonerdedibarytlösung mit Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, so resultirt eine ziemlich voluminöse, unter dem Mikroskop un deutlich krystallinisch aussehende, die gesammte Thonerde und fast allen Baryt enthaltende Abscheidung, welche auch nach achttägigem Stehen an kaltes Barytwasser reichlich Thonerde abgiebt.

Wird aber die Lösung während des Einleitens der Kohlensäure zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein durchweg aus mikroskopischen, kurzen, zugespitzten Nadeln bestehender Niederschlag. Durch Barytwasser wird bei gewöhnlicher Temperatur aus dieser Fällung keine Thonerde gelöst; kochendes Barytwasser entzieht aber dem Niederschlag fast sämtliche Thonerde.

Verhalten von festem Thonerdedibaryt gegen Kohlensäure. — Trockene Kohlensäure wirkt auf Thonerdedibaryt (wie auch auf getrocknetes Barythydrat, s. weiter unten) bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in mässiger Hitze wenig ein.

20. 0,3975 Grm. wasserfreie Substanz nahmen während je einer halben Stunde bei 125° keine, bei 200° 0,0005 Grm., bei beginnendem Glühen 0,0140 Grm. Kohlensäure auf.

Erhitzt man aber unter Zutritt von Kohlensäure die wasserfreie oder wasserhaltige Substanz zum Glühen, so wird

das Gas zuerst rasch, später langsamer absorbiert. Je 1 Mol. Thonerdedibaryt vermag hierbei nahezu 1 Mol. Kohlensäure aufzunehmen. Der Glührückstand stellt ein locker zusammenhängendes Pulver dar.

Bei Versuchen mit 5—25 Grm. wasserhaltiger Substanz wird erst constantes Gewicht erhalten, nachdem im Platin-tiegel¹⁾ über einfachem Bunsen'schem Brenner bezw. 4—8 Stunden geglüht ist.

21.	Thonerdedibaryt.	Glührückstand.	Je 1 Mol. Thonerde- dibaryt hat absorbiert:
I.	6,7957 Grm. gaben	6,1484 Grm.	0,97 Mol. CO ₂
II.	16,5443 „ „	14,9590 „	0,96 „ „
III.	23,9955 „ „	21,6910 „	0,96 „ „

2. Thonerdemonobaryt.

1. Darstellung von Thonerdemonobarytlösung.

Am zweckmässigsten lassen sich Thonerdemonobarytlösungen jederzeit in beliebiger Menge durch Auskochen von in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt mit Wasser darstellen. Letzteres entzieht der Substanz fast sämtliche Thonerde und den Baryt, soweit er nicht durch Kohlensäure festgehalten wird. In den Auszügen sind auf je 1 Mol. Al₂O₃ nicht über 1,10 Mol. BaO vorhanden.

22. 0,4832 Grm. Substanz wurden mit der 30fachen Menge Wasser angerieben und einige Minuten gekocht. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Rückstandes bis fast zur neutralen Reaction, gab der gesamte Auszug:

0,2502 Grm. BaSO₄ und 0,1016 Grm. Al₂O₃.

Berechnet.	In der Lösung gefunden:
Al ₂ O ₃ = 103 = 22,74 %	21,03 % = 1 Mol.
BaO = 153 = 33,77 „	34,00 „ = 1,09 „
BaCO ₃ = 197 = 43,49 „	— —
453 100,00	

Die erhaltenen verdünnten Lösungen können, ohne dass Zersetzung erfolgt, ziemlich weit eingekocht werden; schliesslich lassen sie aber Thonerdedibaryt auskrystallisiren.

¹⁾ Hierbei erfolgt nur eine geringe, ganz oberflächliche Oxydation des Platins.

23. In einer aus 8 Grm. Substanz bereiteten Lösung begann die Krystallabscheidung nach dem Concentriren auf 20 Grm. Weiteres Verjagen von 8 Grm. Wasser lieferte 2,0 Grm. Thonerdedibaryt.

0,2455 Grm. desselben gaben 0,2270 Grm. BaSO_4 und 0,0523 Grm. Al_2O_3 .

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 21,30 %; BaO [61,32] 60,72 %.

Dass sich hier eine thonerdeärmere Substanz ausscheidet, ist um so auffallender, als die Lösungen von Thonerdeverbindungen im Allgemeinen dazu neigen, thonerdereichere Abscheidungen zu liefern. Uebrigens ist bereits früher (vgl. Präparate 14 und 15) aus Lösungen, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 2 Mol. BaO enthielten, Thonerdedibaryt gewonnen worden.

2. Darstellung von festem Thonerdemonobaryt.

1) Aus dem wässerigen Auszuge des in Kohlensäure geglühten Thonerdedibaryts.

a) Durch Behandeln mit Alkohol.

Vermischt man den genannten Auszug in der Hitze mit dem gleichen Volumen Alkohol, so entsteht eine flockige, unkrystallinische Fällung, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 1 Mol. BaO enthält.

Inmitten der alkoholischen Flüssigkeit wird dieselbe allmählich, unter Aufnahme von Baryt, krystallinisch und besteht nach 8—14 Tagen nur aus zarten, durchsichtigen, manchmal zu Büscheln und Garben vereinigten Prismen. Diese enthalten, wie die Lösung, aus welcher sie gewonnen worden sind, auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas mehr als 1 Mol. BaO .

24. 40 Grm. Auszug aus 2 Grm. Substanz wurden heiss mit 40 Grm. Alkohol vermischt. Von der sofort abfiltrirten, unkrystallinischen Fällung gaben 0,3018 Grm. 0,1704 Grm. BaSO_4 und 0,0927 Grm. Al_2O_3 .¹⁾

25. Aus der Mutterlauge von Präparat 24 schieden sich beim Erkalten noch unkrystallinische Flocken in geringer Menge ab. Nach acht Tagen waren an deren Stelle mikroskopische Nadelchen getreten, von welchen 0,0887 Grm. 0,0600 Grm. BaSO_4 und 0,0240 Grm. Al_2O_3 gaben.

¹⁾ Die Berechnungen zu 24—35 siehe S. 409.

26. Der aus 100 Grm. Lösung (5 Grm. Substanz) wie in Versuch 24 dargestellte, aber erst nach 14 Tagen abfiltrirte, krystallinische Niederschlag betrug 2,5 Grm.

0,3682 Grm. Subst. gaben 0,2472 Grm. BaSO_4 u. 0,0995 Grm. Al_2O_3 .

0,3971 „ „ „ 0,1133 „ H_2O .

Die nachträgliche Aufnahme von Baryt durch die entstandene Fällung erinnert an die von Pelouze¹⁾ gemachte Beobachtung, dass in einer Lösung, welche auf je 1 Mol. Eisenchlorid, Fe_2Cl_6 , 4 Mol. Chlorcalcium, CaCl_2 , enthält, durch Zusatz von Kalilauge zunächst ein durch Eisenoxyd gelbgefärbter Niederschlag gebildet wird und erst nach einiger Zeit die Vereinigung der Basen zu der weissen Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ stattfindet.

β) Durch freiwillige Zersetzung.

Ueberlässt man eine Lösung von Thonerdemonobaryt, welche im Thonerdegehalt mit einer concentrirten Thonerdedibarytlösung (1=8) übereinstimmt, bei 15—40° sich selbst, so entstehen nach kürzerer oder längerer Frist körnige, unkrystallinische Fällungen, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas weniger als 1 Mol. BaO enthalten ist.

27. Bei 15° wurde die Lösung (48 Grm. aus 5,9 Grm. Glührückstand) in einigen Stunden trübe. Von der nach acht Tagen gesammelten Abscheidung (1,1 Grm.) gaben:

0,3017 Grm. 0,1822 Grm. BaSO_4 und 0,0844 Grm. Al_2O_3 .

28. Bei ungefähr 40° begann, unter sonst gleichen Verhältnissen wie in Versuch 27, die Bildung eines Niederschlages erst nach einigen Tagen. Von der nach drei Wochen gesammelten Abscheidung gaben:

0,2938 Grm. 0,1808 Grm. BaSO_4 und 0,0816 Grm. Al_2O_3 .

29. Eine wässerige Lösung (1 Grm. = 10 Grm.) der durch Alkohol abgeschiedenen Prismen (26) lieferte, bei Zimmertemperatur, in mehreren Tagen ebenfalls eine unkrystallinische Fällung.

0,0872 Grm. derselben gaben 0,0518 Grm. BaSO_4 u. 0,0250 Grm. Al_2O_3 .

b) Aus einer Lösung von Thonerdedibaryt

(durch freiwillige Zersetzung).

Wie bereits (S. 400 u. 401) mitgetheilt worden ist, scheiden concentrirte Lösungen von Thonerdedibaryt bei 100° letzteren unverändert ab.

¹⁾ Pelouze, Ann. chim. phys. [3] 33, 5.

Ueberlässt man aber Thonerdedibarytlösungen bei nur 15—40° sich selbst, so entstehen früher oder später Abscheidungen von Thonerdemonobaryt. Gleichzeitig krystallisiert Barythydrat, vorausgesetzt, dass nicht zu viel Wasser anwesend ist.

Im Allgemeinen zersetzen sich concentrirte Thonerdedibarytlösungen rascher als verdünnte. Manchmal lassen auch concentrirte Lösungen lange auf einen Niederschlag warten; hat aber die Bildung eines solchen einmal begonnen, so vermehrt er sich rasch.

Aus concentrirten Lösungen scheiden sich (wie aus Thonerdemonobarytlösungen durch längere Einwirkung von Alkohol) mikroskopische, durchsichtige dünne Prismen ab, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas mehr als 1 Mol. BaO enthalten; in verdünnten Lösungen bilden sich dagegen (wie in Thonerdemonobarytlösungen durch freiwillige Zersetzung) unkrystallinische Fällungen, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 ein Molekül oder weniger BaO vorhanden ist.

30. In 160 Grm. Thonerdedibarytlösung **1 = 8** von 15° begann die Abscheidung nach zwölf Stunden. Während weiteren 12stündigen Stehens hatten sich, neben grösseren, leicht abzutrennenden Krystallen von Barythydrat, 8 Grm. mikroskopische Prismen gebildet.

0,3955 Grm. derselben gaben 0,2721 Grm. BaSO_4 u. 0,1050 Grm. Al_2O_3 .
0,3947 „ „ „ 0,1117 „ H_2O .

31. Als der vorige Versuch bei 40° wiederholt wurde, resultirten in fünf Tagen 4,5 Grm. etwas grössere, stark seidenglänzende Prismen. 0,3000 Grm. derselben gaben 0,2057 Grm. BaSO_4 u. 0,0790 Grm. Al_2O_3 .

In Thonerdedibarytlösungen **1 = 10** entstanden mit den vorigen identische Abscheidungen.

32. 0,3985 Grm. bei 15° gebildeter Substanz gaben 0,2700 Grm. BaSO_4 und 0,1065 Grm. Al_2O_3 .

33. 0,2783 Grm. bei 40° gebildeter Substanz gaben 0,1897 Grm. BaSO_4 und 0,0755 Grm. Al_2O_3 .

0,3027 Grm. derselben Substanz gaben 0,0847 Grm. H_2O .

34. In 300 Grm. Thonerdedibarytlösung **1 = 15** von 15° begann die Abscheidung nach acht Tagen. Der nach vier Wochen gesammelte, aus mikroskopischen, unregelmässigen Körnchen bestehende Niederschlag betrug 6 Grm.

0,2973 Grm. Subst. gaben 0,1800 Grm. BaSO_4 u. 0,0827 Grm. Al_2O_3 .
0,3938 „ „ „ 0,1297 „ H_2O .

und basischen Haloidsalze des Bariums, etc. 409

35. In 400 Grm. Thonerdedibarytlösung 1 = 20 von 15° begann die Abscheidung nach zehn Tagen. Der nach sieben Wochen gesammelte Niederschlag stimmte mit dem vorigen im Aussehen überein und betrug ebenfalls 6 Grm.

0,3285 Grm. Subst. gaben 0,2010 Grm. BaSO₄ und 0,0895 Grm. Al₂O₃.
0,4902 „ „ „ 0,1615 „ H₂O.

Berechnung und Uebersicht zu 24—35.

1) Präparate aus Thonerdedemonobarytlösung.

a) Durch Alkohol gefällt:

Sofort abfiltrirt:		Später abfiltrirt:	
Gefunden:	24.	25.	26.
Al ₂ O ₃	30,72 % = 1 Mol.	27,06 % = 1 Mol.	27,02 % = 1 Mol.
BaO	37,08 „ = 0,81 „	44,42 „ = 1,10 „	44,09 „ = 1,10 „
H ₂ O	(32,20), ¹⁾ = 6,03 „	(28,52), = 6,02 „	28,53 „ = 6,05 „
krystallinisch			

b) Freiwillig abgeschieden

(Thonerdegehalt der Lösungen gleich demjenigen einer Thonerdedibarytlösung 1 = 8):

bei 15°:		40°:		12°—20°:	
Gefund.:	27.	28.	29.		
Al ₂ O ₃	27,97 % = 1 Mol.	27,77 % = 1 Mol.	28,67 % = 1 Mol.		
BaO	39,66 „ = 0,95 „	40,41 „ = 0,98 „	39,01 „ = 0,92 „		
H ₂ O	(32,37), = 6,61 „	(31,82), = 6,55 „	(32,32), = 6,46 „		

2) Präparate aus Thonerdedibarytlösung (freiwillig abgeschieden).

Conctr. d. Lös.:		1 = 8		1 = 10	
Temp.:		15°	40°	15°	40°
Gefunden:	30.	31.	32.	33.	
	Mol.	Mol.	Mol.	Mol.	
Al ₂ O ₃	26,55 % = 1	26,33 % = 1	26,73 % = 1	27,13 % = 1	
BaO	45,18 „ = 1,14	45,02 „ = 1,15	44,49 „ = 1,12	44,76 „ = 1,11	
H ₂ O	28,30 „ = 6,09	(28,65), = 6,22	(28,78), = 6,15	27,98 „ = 5,91	
krystallinisch					

Conctr. d. Lös.:		1 = 15	1 = 20
Temp.:		15°	15°
Gefunden:	34.	35.	
	Mol.	Mol.	
Al ₂ O ₃	27,82 % = 1	27,25 % = 1	
BaO	39,76 „ = 0,96 „	40,17 „ = 0,99 „	
H ₂ O	32,94 „ = 6,77 „	32,95 „ = 6,91 „	

¹⁾ Die eingeklammerten Werthe sind nicht durch Versuche ermittelt.

Nach den mitgetheilten Ergebnissen liefert Thonerdebaryt bei der freiwilligen Zersetzung seiner concentrirten Lösungen Niederschläge, welche ihm gegenüber fast 1 Mol. BaO weniger, dafür aber 1 Mol. H_2O mehr enthalten. Ob hier ein Austausch von Baryt gegen basisches Wasser stattfindet, muss dahingestellt bleiben (vgl. S. 418). Bemerkenswerth erscheint, dass die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur auch dann noch fortschreitet, nachdem eine vollkommene Sättigung der Flüssigkeit mit, sich abspaltendem, Baryt erreicht ist, sowie dass es die Zusammensetzung der entstehenden Aluminate wenig berührt, wenn einem Auskrystallisiren von Barythydrat durch Erwärmen auf 40° vorgebeugt wird.

So leicht Wasser aus dem Thonerdedibaryt 1 Mol. Baryt ablöst, so schwer ist es, mit Hülfe desselben Agens das zweite Mol. Baryt von der Thonerde zu trennen. In wasserreichen Thonerdedibaryt- und in Thonerdemonobarytlösungen entstehen Niederschläge, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 kaum weniger als 1 Mol. BaO vorhanden ist. — Für den dabei abgegebenen Baryt wird mehr als eine ihm äquivalente Menge Wasser aufgenommen.

Wie die Zusammensetzung der Präparate 25 u. 26 zeigt, wirkt Alkohol dem zersetzenden Einflusse des Wassers entgegen.

Besonders merkwürdig erscheint noch, dass eine grössere Verdünnung der Aluminatlösungen die Bildung von Niederschlägen ausserordentlich verzögert und dass, wie bereits S. 405. bzw. 401 angegeben wurde, bei 100° aus Thonerdemono- und -dibarytlösungen Thonerdedibaryt zur Abscheidung gelangt.¹⁾

Diejenigen Präparate, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas über 1 Mol. BaO enthalten, zeichnen sich vor den barytärmeren Substanzen durch krystallinische Beschaffenheit aus und dürften im Aussehen mit dem reinen Thonerdemonobaryt übereinstimmen. Man hätte dann die unkrystallinischen

¹⁾ Bekanntlich entstehen in Lösungen solcher Aluminiumsalze, worin das Metall elektropositiv ist, zunehmend leicht mit grösserer Verdünnung und höherer Temperatur, Fällungen thonerdereicherer Substanzen.

Niederschläge als die von Wasser schon etwas angegriffene Verbindung zu betrachten.

Muthmasslich ist reiner Thonerdemonobaryt entsprechend der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt.

Sämmtliche aufgeführten Präparate sind lockere, weisse, fast geschmacklose Pulver, welche sich in kaltem Wasser wenig, in heissem nicht vollkommen, dagegen in kalter, verdünnter Salzsäure nach einiger Zeit klar auflösen.

In der durch Kochen mit Wasser bereiteten, stark kaustisch schmeckenden, trüben Flüssigkeit kann der Barytgehalt annähernd durch Titriren ermittelt werden (vgl. S. 396).

36. I. 0,5622 Grm. Substanz **34** erforderten zur Neutralisation 26,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure, entsprechend einem Gehalte von 36,46 % BaO.

II. 0,4310 Grm. derselben Substanz wurden neutralisirt durch 20,20 Ccm. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure, entsprechend einem Gehalte von 35,85 % BaO.

Die Substanz enthielt 39,76 % BaO.

Verhalten des Thonerdemonobaryts beim Erhitzen. — Erhitzen ändert für das blosse Auge das Aussehen des Thonerdemonobaryts nicht. Selbst über dem Gebläse findet ein Zusammenbacken des Pulvers nicht statt.

Nach den in Tab. I, A (S. 419) mitgetheilten Ergebnissen einer Bestimmung des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen, hält Thonerdemonobaryt, abweichend von der Dibarytverbindung, nur den kleineren Theil seines Wassers einigermassen fest gebunden. Beim Erhitzen auf 110° verbleiben im Rückstande nicht ganz 3 Mol. Wasser, welche sich im Allgemeinen dem Wasser des Thonerdedibaryts analog verhalten. Ohne dass für irgend eine grössere Temperaturdifferenz constantes Gewicht erzielt wird, kann von diesen 3 Mol. Wasser eins bei 130° , ein weiteres bei 220° ausgetrieben werden. Das letzte Mol. Wasser entweicht vollständig erst bei Glühhitze, dann aber, wie bei Thonerdedibaryt, fast momentan.

Von dem Thonerdemonobaryt wird übrigens das letzte

412 Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate

Wasser nicht so energisch, wie von der Dibarytverbindung zurückgehalten. Erhitzt man Thonerdemonobaryt, aus welchem das weniger fest gebundene Wasser entfernt ist, mit dichromsaurem Kali bis eben zum Schmelzen des letzteren, so tritt das gesammte Wasser aus.

37. 1,0036 Grm. des Präparates **34** lieferten bei einstündigem Erhitzen auf 260° 0,7083 Grm. Rückstand, entsprechend einer Abgabe von 29,42 % Wasser.

0,7040 Grm. des Rückstandes gaben, als mit dichromsaurem Kali (vgl. Versuch **19**) eben zum Schmelzen erhitzt wurde, 0,0337 Grm. Wasser ab, = 3,38 % der ursprünglichen Substanz.

Die Gesammtmenge des entwichenen Wassers beträgt mithin 32,80 %, statt 32,94 % in Versuch **34**.

38. 1,0135 Grm. des Präparates **35** hinterliessen bei 250° 0,7145 Grm. Rückstand, entsprechend der Abgabe von 29,50 % Wasser.

Durch Behandlung mit dichromsaurem Kali lieferte der Rückstand 0,0244 Grm. Wasser = 3,41 % der ursprünglichen Substanz.

Gesammtmenge des gefundenen Wassers = 32,91 %, statt 32,95 % in Versuch **35**.

Einwirkung von Kohlensäure auf gelösten Thonerdemonobaryt. — Kohlensäure fällt aus der heissen Lösung von Thonerdemonobaryt einen aus Nadeln bestehenden, alle Thonerde und fast allen Baryt enthaltenden Niederschlag.

Einwirkung von Kohlensäure auf festen Thonerdemonobaryt. — Präparate, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 1 Molekül oder weniger BaO enthalten, werden von dem trockenen Gase nicht angegriffen. Ein Mehrgehalt an Baryt hat aber die Aufnahme einer äquivalenten Menge Kohlensäure zur Folge.

39. Die Präparate **34** und **35** (aus verdünnter Thonerdedibarytlösung) absorbirten bei Glühhitze keine Kohlensäure.

40. 0,2805 Grm. Glührückstand von Präparat **26** (durch Alkohol gefällt) nahmen während $\frac{1}{4}$ stündigen Glühens 0,0029 Grm. CO_2 auf.

41. 0,2850 Grm. Glührückstand von Präparat **30** (aus concentrirter Thonerdedibarytlösung) absorbirten 0,0052 Grm. CO_2 .

Zusammensetzung der Rückstände:

	40.	41.
Al_2O_3	37,61 % = 1 Mol.	36,35 % = 1 Mol.
BaO	61,36 „ = 1,10 „	61,86 „ = 1,14 „
CO_2	1,03 „ = 0,06 „	1,79 „ = 0,12 „

3. Thonerdetribaryt.

Durch Behandlung von Thonerdehydrat mit einem grossen Ueberschuss von Baryt gelingt die Gewinnung einer wasserhaltigen Verbindung von je 1 Mol. Al_2O_3 und 3 Mol. BaO .

Dieser Thonerdetribaryt lässt sich aus Thonerdedibaryt jederzeit leicht herstellen, indem man 1 Theil (= 1 Mol.) von diesem mit 10 Theilen (= 15,8 Mol.) Barythydrat¹⁾ in 30 Theilen siedendem Wasser auflöst und die heiss filtrirte Lösung im Glaskolben einkocht. Sobald bis auf 28 Theile concentrirt ist, beginnt die neue Verbindung auszukrystallisiren. An der Kolbenwand zeigen sich wasserhelle Krystallwärtzchen, welche während des weiteren Erhitzens trübe werden und zu einer undurchsichtigen Kruste verwachsen. Kommt das Gewicht der Lösung demjenigen der verwendeten festen Substanzen fast gleich und erscheint auf der Mutterlauge eine Salzhaut, so wird das noch Flüssige heiss abgegossen, darauf die Krystallkruste mit warmem Wasser gewaschen, nach Absprengen des Kolbens aus diesem entfernt und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Die Ausbeute beträgt über 50 pCt. des angewandten Thonerdedibaryts.

In dieser Weise dargestellte Präparate enthalten auf je 1 Mol. Al_2O_3 constant 3 Mol. BaO , dagegen variirend $7\frac{1}{2}$ bis 11 Mol. H_2O . Beim Einkochen über freiem Feuer resultiren wasserärmere Substanzen, als wenn das Erhitzen im Oelbade geschieht. Offenbar wird aus den für Flüssigkeiten wenig durchlässigen, krystallinischen Krusten, welche den Gefässwänden äusserst fest anliegen, beim intensiveren Erhitzen der letzteren eine grössere Menge Wasser abge-

¹⁾ Beim Einkochen einer Lösung von 1 Thle. (= 1 Mol.) Thonerdedibaryt und 3 Thln. (= 4,8 Mol.) Barythydrat schied sich unveränderter Thonerdedibaryt ab.

0,5372 Grm. der Krystallisation gaben $0,5026 \text{ Grm. BaSO}_4 = \text{BaO}$ [61,32] 61,44 % und $0,1097 \text{ Grm. Al}_2\text{O}_3 =$ [20,64] 20,42 %.

Demzufolge erhält man auch aus Lösungen mit noch so grossem Ueberschuss an Baryt sicher reinen Thonerdedibaryt, wenn das Einkochen einige Male unterbrochen und erst nach Entfernung des in der Kälte ausgeschiedenen Barythydrats wieder fortgesetzt wird.

414 Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate

spalten. Die ursprüngliche Zusammensetzung entspricht am nächsten der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Analyse der aus Thonerdedibaryt, sowie einem käuflichen, 60 % Wasser enthaltenden Thonerdehydrat gewonnenen Präparate. Auf je 1 Mol. Al_2O_3 wurden 15,8 Mol. BaO verwendet.

42. Aus 30 Grm. Thonerdedibaryt. 0,3985 Grm. Substanz gaben 0,3975 Grm. BaSO_4 und 0,0585 Grm. Al_2O_3 .

43. Aus 10 Grm. Thonerdehydrat. 0,4775 Grm. Substanz gaben 0,4740 Grm. BaSO_4 und 0,0700 Grm. Al_2O_3 .

44. Aus 15 Grm. Thonerdehydrat. 0,2750 Grm. Substanz gaben 0,2714 Grm. BaSO_4 und 0,0402 Grm. Al_2O_3 .

45. Aus 45 Grm. Thonerdedibaryt. 0,9380 Grm. Substanz gaben 0,8982 Grm. BaSO_4 und 0,1302 Grm. Al_2O_3 .

46. Aus 30 Grm. Thonerdedibaryt. 0,6202 Grm. Substanz gaben 0,5889 Grm. BaSO_4 und 0,0842 Grm. Al_2O_3 .

47. Aus 3 Grm. Thonerdedibaryt. 0,4122 Grm. Substanz gaben 0,3850 Grm. BaSO_4 und 0,0553 Grm. Al_2O_3 .

Gefunden:	42.	43.	44.
Al_2O_3	14,68 % = 1 Mol.	14,66 % = 1 Mol.	14,62 % = 1 Mol.
BaO	65,50 „ = 3,00 „	65,18 „ = 3,00 „	64,81 „ = 2,99 „
H_2O	(19,82) „ = 7,73 „	(20,16) „ = 7,89 „	(20,57) „ = 8,05 „

Eingekocht: über freiem Feuer.

Gefunden:	45.	46.	47.
Al_2O_3	13,88 % = 1 Mol.	13,58 % = 1 Mol.	13,42 % = 1 Mol.
BaO	62,88 „ = 3,04 „	62,35 „ = 3,09 „	61,33 „ = 3,08 „
H_2O	(23,24) „ = 9,56 „	(24,07) „ = 10,13 „	(25,25) „ = 10,79 „

Eingek.: üb. freiem Feuer; im Oelbade.

Während nach Pelouze (vgl. S. 407) je 1 Mol. Fe_2O_3 4 Mol. CaO zu binden vermag, scheidet sich eine baryt-reichere Substanz als Thonerdetribaryt auch aus solchen Lösungen nicht ab, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 dreissig und mehr Mol. BaO enthalten.

Die Präparate **43** und **44** wurden aus Flüssigkeiten dargestellt, worin sich Baryt in dem erwähnten Ueberschusse deshalb vorfand, weil von dem verwendeten, schwierig löslichen Thonerdehydrat nur ein geringer Theil aufgenommen worden war.

Man kann Thonerdetribaryt auch ohne Einkochen, durch Vermischen einer heissen Thonerdedibarytlösung mit in seinem Krystallwasser geschmolzenem Barythydrat, zur Abscheidung bringen. Aber bei dem Versuche, die nach kurzer Zeit fein-

vertheilt ausfallende Substanz zu isoliren, wird sie durch das zur Beseitigung der grossen Menge überschüssigen Baryts erforderliche Wasser zum Theil zersetzt und enthält nachher auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 3 Mol. BaO .

Thonerdetribaryt besteht aus rundlichen Wärrchen, undeutlich -krystallinischen, nicht durchscheinenden, leicht zerreiblichen Krusten oder einem mattweissen Pulver. Abweichend von Thonerdemono- und -dibaryt, schmeckt der Thonerdetribaryt stark ätzend. In kaltem Wasser löst sich derselbe wenig, in 15 Theilen siedendem aber binnen Kurzem zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit.

Kocht man letztere nach dem Filtriren ein, so scheidet sich nicht wieder Thonerdetribaryt, sondern reiner Thonerdedibaryt in der bekannten Form ab.

48. Eine Lösung aus 15 Grm. des Thonerdetribaryts 46 und 7,5 Grm. Barythydrat lieferte Krystalle, von welchen 0,6084 Grm. $0,5708$ Grm. BaSO_4 und 0,1250 Grm. Al_2O_3 gaben.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,55 %; BaO [61,32] 61,60 %.

Verhalten beim Erhitzen. — Grobgepulverter Thonerdetribaryt erleidet bei mässigem Erhitzen keine äusserlich wahrnehmbare Veränderung; durch starkes Glühen sintert er etwas zusammen.

Nach Tabelle I, C (S. 421) wird beim Erhitzen desselben auf 115° constantes Gewicht erzielt, welches sich auch erhält, wenn man die Temperatur um 10° erhöht.

Der Wassergehalt der hierbei zurückbleibenden Substanz beträgt aber nicht immer der Tabelle entsprechend 6,53 Moleküle; in anderen Präparaten bleibt etwas mehr Wasser gebunden.

49. 1,2577 Grm. des Präparates 45 mit 9,56 Mol. Wasser gaben 0,0818 Grm. = 6,50 % = 2,67 Mol. H_2O ab. Der Rückstand enthielt also noch 6,89 Mol. H_2O .

Muthmasslich existirt eine Verbindung von der bestimmten Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Dass die bei 115° erhaltenen Rückstände etwas wasserärmer sind,

beruht vielleicht darauf, dass bei der Darstellung des verwendeten Thonerdetribaryts die von der Gefässwandung aus auf denselben wirkende Hitze (vgl. S. 413) auch etwas fester gebundenes Wasser abgespalten hat.

Das schwieriger entweichende Wasser des Thonerdetribaryts zeigt im Allgemeinen ein dem Wasser des Thonerdedibaryts analoges Verhalten. Einige Zeit auf 150° erhitzt gewesene Substanz enthält noch etwa 6 Mol. Wasser; Erhitzen auf 165° bewirkt aber rasch ein Herabsinken des Wassergehaltes bis auf weniger als 3 Moleküle. Nicht ganz 2 Mol. Wasser werden selbst bei 255° noch zurückgehalten.

Wie die schon beschriebenen Thonerdebarytverbindungen, entlässt auch der Thonerdetribaryt den sehr fest gebundenen Antheil seines Wassers, abweichend vom Barythydrat, beim Glühen sehr rasch.

Schmelzendes dichromsaures Kali treibt wieder nur eine seiner Temperatur entsprechende Menge Wasser aus. Von letzterem bleibt noch ein volles Molekül (die doppelte Menge wie bei Thonerdedibaryt) zurück, wenn nur eben zum völligen Schmelzen erhitzt wird.

50. Präparat 42 lieferte bei der Wasserbestimmung, Tabelle I, C, nach dreistündigem Erhitzen auf 255° einen Rückstand, welcher noch $4,59\%$ = 1,83 Mol. Wasser enthielt. Durch Erhitzen von 0,3595 Grm. des Rückstandes mit dichromsaurem Kali

1) bis eben zum Schmelzen
des letzteren entwichen	0,0085 Grm. = 2,01 % = 0,80 Mol. H_2O ;
2) nach 5 Minuten dauern-
dem Schmelzen waren
ausgetrieben	0,0108 „ = 2,55 „ = 1,02 „ „ ,
3) nach 10 Minuten dauern-
dem Erhitzen zur schwa-
chen Rothgluth	0,0175 „ = 4,13 „ = 1,65 „ „ ,
4) nach kurzem Erhitzen bis
zum Erweichen des Glases	0,0190 „ = 4,49 „ = 1,79 „ „ .

Einwirkung der Kohlensäure auf gelösten Thonerdetribaryt. — Leitet man Kohlensäure in eine heisse Lösung von Thonerdetribaryt, so bildet sich ein aus mikro-

skopischen, meist stumpfen Nadeln bestehender Niederschlag, in welchem sämtliche Thonerde und fast aller Baryt enthalten sind.

Einwirkung von Kohlensäure auf festen Thonerdetribaryt. — Wie Thonerdedibaryt, so absorbirt auch Thonerdetribaryt erst beim beginnenden Glühen Kohlensäure einigermassen lebhaft. Je 1 Mol. Thonerdetribaryt vermag bei allmählicher Temperatursteigerung 2 Mol. Kohlensäure zu binden. Wasserfreie, durch Glühen etwas zusammengesinterte Substanz wird durch Kohlensäure nicht ganz so weit abgesättigt.

51. I. 2,3903 Grm. des Präparates 45 gaben 2,1198 Grm. Glührückstand. Auf 3,04 Mol. BaO sind absorbirt worden: 2,01 Mol. CO₂.

II. 2,4060 Grm. des Präparates 45 gaben 2,1350 Grm. Glührückstand. Auf 3,04 Mol. BaO sind absorbirt worden: 2,02 Mol. CO₂.

52. I. 0,3720 Grm. des entwässerten Präparates 42 gaben 0,4202 Grm. Glührückstand. Auf je 3,00 Mol. BaO sind absorbirt worden: 1,66 Mol. CO₂.

II. 0,4378 Grm. des entwässerten Präparates 42 gaben 0,4938 Grm. Glührückstand. Auf je 3,00 Mol. BaO sind absorbirt worden: 1,63 Mol. CO₂.

Verhalten des Thonerdetribaryts gegen Sauerstoff. — Bei der leichten Abspaltbarkeit von Baryt aus den daran reicheren Aluminaten fragte es sich, ob vielleicht Sauerstoff einen Theil des Baryts in Bariumsuperoxyd zu verwandeln vermöge.

Präparate, welche in Wasserstoff auf die zur Bildung von Bariumsuperoxyd günstigste Temperatur (s. weiter unten), wie auch stärker oder schwächer erhitzt gewesen sind, nehmen aber, wenn bei gleicher Temperatur Luft darüber geleitet wird, niemals an Gewicht zu; auch zeigt die qualitative Prüfung der Rückstände, dass eine Aufnahme von Sauerstoff nicht stattgefunden hat.

Bemerkungen zu Thonerde-Mono-, Di-, Tribaryt.

Die mit diesen Substanzen ausgeführten Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen sollten

besonders zeigen, ob die Verbindungen sich von einem Thonerdehydrat der Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{OH})_6 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch Austausch von bezw. 2, 4, 6 At. Wasserstoff gegen 1, 2, 3 At. Barium oder von 1, 2, 3 Mol. Wasser gegen ebenso viele Mol. Baryt ableiten lassen. Man konnte vermuthen, dass in diesem Falle die in Frage stehenden Verbindungen vom Mono- zum Tribaryt bezw. 2, 1, 0 Mol. Wasser besonders fest gebunden halten würden.

Nun aber enthalten die Substanzen:

1) an cinigermassen schwer
(über 115°) auszutreiben-
dem Wasser:	fast 3 Mol.;	5 Mol.;	7 Mol.
2) an sehr schwer (über 250°)
entweichendem Wasser:	fast 1 Mol.;	1 Mol.;	fast 2 Mol.
3) schliesslich an Wasser,
welches beim Erhitzen mit
dichromsaurem Kali, bis
eben zum Schmelzen, noch
zurückgehalten wird:	0 Mol.;	0,5 Mol.;	1 Mol.

Die Menge des fester gebundenen Wassers steigert sich also vom Thonerdemonobaryt zum Thonerdetribaryt, was mindestens nicht zu Gunsten der obigen Ableitung spricht.

Andererseits ist man aber auch nicht dazu berechtigt, die Thonerdebarytverbindungen vom Barythydrat unter der Annahme eines theilweisen Ersatzes von Wasserstoff durch Aluminium oder von Wasser durch Thonerde abzuleiten; denn das Verhalten der Substanzen beim Erhitzen für sich und mit dichromsaurem Kali zeigt, dass wenigstens das sehr fest gebundene Wasser nicht durch Einfluss des Baryts zurückgehalten wird.

Im Allgemeinen erinnern die besprochenen Aluminate bezüglich der Eigenschaften des in ihnen enthaltenen Wassers an das Thonerdehydrat; doch lässt sich hier, wie in so vielen anderen Fällen, über die Vertheilung des Wassers bezw. seiner Bestandtheile im Molekül Bestimmtes nicht angeben.

Tabelle I.

Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen.¹⁾

A. Thonerdemonobaryt.

Verwendet: Präp. 35 mit einem auf die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ passenden Wassergehalt. Berechnet: 7 Mol. H_2O = 32,99 %, mithin 1 Mol. H_2O = 4,71 %.

Substanzmenge: 1,0038 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust.			
			Gefunden durch Wägung.	% ins-gesamt.	Entsprech. Mol. H_2O	% pro Stunde.
Luft.	110	2 Stdn.	0,1957	19,50	4,14	9,75
	110	1 „	0,2002	19,94	4,23	0,45
	110	2 „	0,2052	20,44	4,34	0,25
	110	1 „	0,2058	20,50	4,35	0,06
	120	1 „	0,2095	20,87	4,43	0,37
	120	1 „	0,2120	21,12	4,48	0,25
	130	2 „	0,2220	22,12	4,69	0,50
	130	6 „	0,2340	23,31	4,95	0,20
	130	1 „	0,2345	23,36	4,96	0,05
	145	1 „	0,2413	24,04	5,10	0,68
	160	2 „	0,2547	25,37	5,38	0,67
	160	3 „	0,2595	25,85	5,49	0,16
	160	1 „	0,2605	25,95	5,51	0,10
	165	1 „	0,2620	26,10	5,54	0,15
	175	2 „	0,2660	26,50	5,62	0,20
	175	6 „	0,2710	27,00	5,73	0,08
	200	2 „	0,2772	27,62	5,86	0,31
	200	1 „	0,2782	27,71	5,88	0,10
	220	3 „	0,2843	28,32	6,01	0,20
	230	1 „	0,2870	28,59	6,07	0,27
	250	2 „	0,2940	29,29	6,22	0,35
	250	1 „	0,2945	29,34	6,23	0,05
0,3750 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:						
Wasserstoff.	Rgl.	5 Min.	0,0178	32,69	6,94	
	z. Erw. d. Gl.	2 „	0,0193	32,97	7,00	

¹⁾ Bemerkungen s. S. 421.

420 Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate

B. Thonerdedibaryt.

Verwendet: Präp. 16 von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet: 5 Mol. H_2O = 18,04 %, mithin 1 Mol. H_2O = 3,607 %.

I. Substanzmenge: 1,0032 Grm.

II. Substanzmenge: 2,5137 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Gewichtsverlust.					Erhitzt in	Temp.	Gewichtsverlust.				
		Dauer der Erhitzung.	Gefunden durch Wägung.	insgesamt. %	Entsprechend Mol. H_2O .	% pro Stde.			Dauer der Erhitzung.	Gefunden durch Wägung.	insgesamt. %	Entsprechend Mol. H_2O .	% pro Stde.
Luft.	125	Std.	—	—	—	—	Luft.	125	Std.	—	—	—	—
	145	1	0,0034	0,34	0,09	0,34		135	1 1/2	0,0010	0,04	0,01	0,03
	155	3	0,0514	5,12	1,42	1,60		145	1 1/2	0,0027	0,11	0,03	0,05
								155	1 1/2	0,0312	1,24	0,34	0,76
	155	12	0,1157	11,53	3,20	0,53		155	3	0,1875	7,46	2,07	2,07
	155	6	0,1187	11,83	3,28	0,05		155	3	0,2610	10,38	2,88	0,97
	155	3	0,1200	11,96	3,32	0,04		155	3	0,2759	10,98	3,04	0,20
	180	3	0,1242	12,38	3,43	0,14		155	6	0,2885	11,48	3,18	0,08
	180	6	0,1260	12,56	3,48	0,03		155	6	0,2960	11,78	3,26	0,05
	205	2	0,1287	12,83	3,56	0,13		165	1 1/2	0,3050	12,13	3,36	0,24
	205	1	0,1300	12,96	3,59	0,13		180	1 1/2	0,3147	12,52	3,47	0,26
	230	1	0,1337	13,33	3,69	0,37		180	3	0,3157	12,56	3,48	0,01
								180	3	0,3182	12,66	3,51	0,03
	255	2	0,1382	13,78	3,82	0,22		205	3	0,3255	12,95	3,59	0,10
	255	1	0,1407	14,03	3,89	0,25		205	3	0,3269	13,00	3,61	0,02
	255	2	0,1422	14,17	3,93	0,07		235	2	0,3309	13,16	3,65	0,08
	285	1/2	0,1427	14,22	3,94			240	2	0,3392	13,49	3,74	0,17
	N.z.Gl.	1/4	0,1467	14,62	4,05			250	2	0,3412	13,57	3,76	0,04
	"	1/4	0,1470	14,65	4,06								
	Rgl.	1/4	0,1492	14,87	4,12								
			0,1735	17,29	4,79			Rgl.	1/4	0,4329	17,22	4,77	
0,4235 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:							1,0620 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:						
Luft.	Z.Erw.	Min.					Wasserstoff.	Z.Erw.	Min.				
	d. Gl.	2	0,0045	18,17	5,04			d. Gl.	2	0,0114	18,11	5,02	

C. Thonerdetribaryt.

Verwendet: Präp. 42 von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} \cdot 7,73\text{H}_2\text{O}$.Berechnet: 7,73 Mol. H_2O = 19,82 %, mithin 1 Mol. H_2O = 2,565 %.

Substanzmenge: 1,0000 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust.				Rückstand enthält noch Mol. H_2O .
			Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O .	% pro Stunde.	
Luft.	115	2 Stdn.	0,0301	3,01	1,17	1,51	6,56
	115	1 „	0,0308	3,08	1,20	0,07	6,53
	115	2 „	—	—	—	—	—
	125	1 „	—	—	—	—	—
	135	2 „	0,0333	3,33	1,29	0,13	6,44
	150	1 „	0,0413	4,13	1,61	0,80	6,12
	165	2 „	0,1258	12,58	4,90	4,23	2,83
	165	3 „	0,1353	13,53	5,27	0,32	2,46
	165	1 „	0,1361	13,61	5,31	0,08	2,42
	170	1 „	0,1365	13,65	5,32	0,04	2,41
	180	2 „	0,1380	13,80	5,38	0,08	2,35
	180	6 „	0,1403	14,03	5,47	0,04	2,26
	185	1 „	—	—	—	—	—
	205	2 „	0,1423	14,23	5,55	0,10	2,18
	205	1 „	—	—	—	—	—
	225	3 „	0,1448	14,48	5,65	0,08	2,08
	235	1 „	0,1463	14,63	5,70	0,15	2,03
	255	2 „	0,1511	15,11	5,89	0,24	1,84
	255	1 „	0,1513	15,13	5,90	0,02	1,83
0,4678 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:							
Wasserstoff.	Rgl.	5 Min.	0,0176	18,32	7,14		
	Z. Erw.						
	d. Gl.	2 „	0,0253	19,72	7,69		

Bemerkungen. Für Temperaturen bis 300° kam ein mit Scheibler'schem Thermoregulator ausgestattetes Trockenschränkchen zur Verwendung. Die Temperaturangaben beziehen sich auf den Innenraum einer das letztere durchsetzenden Glasröhre, und zwar an der Stelle, wo das mit gepulverter Substanz beschickte Porcellanschiffchen sich befand.

Ein kurzer Verbrennungsofen diente zur Erzeugung höherer Temperaturen. Dieselben sind durch Abkürzungen bezeichnet, und zwar ist: N. z. Gl. = Nicht zum Glühen, D. Rgl. = Dunkel-Rothgluth, Rgl. = Rothgluth, H. Rgl. = Hell-Rothgluth, z. Erw. d. Gl. = der Temperatur, wo schwer schmelzbares Glas zu erweichen beginnt.

Während der Operation wurden Luft oder Wasserstoff, welche durch Natronkalk und Schwefelsäure von Kohlensäure und Wasser befreit waren, in langsamem Strom über die Substanz geleitet.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)