Die Trennung und Bestimmung von Barium neben Calcium und Magnesium durch Einwirkung von Acetylchlorid in Aceton auf die gemischten Chloride.

Von

F. A. GOOCH und C. N. BOYNTON.¹

In früheren Arbeiten aus diesem Laboratorium² ist gezeigt worden, daß gewisse Chloride für die Zwecke der Analyse quantitativ gefällt werden können durch Behandlung ihrer wässerigen Lösungen mit Chlorwasserstoffgas und Äther.

In der vorliegenden Mitteilung wird ein Verfahren beschrieben zur Fällung von Bariumchlorid aus wässriger Lösung und zur Trennung dieses Elementes von Calcium und Magnesium durch Benutzung von Acetylchlorid, welches das Wasser der Lösung nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$ zersetzt, wobei die unerwünschte Heftigkeit der Reaktion gemäßigt wird durch Zusatz von Aceton, das sich in allen Verhältnissen mit Acetylchlorid und Wasser mischt, selbst aber Bariumchlorid nicht merklich löst.

Wenn ein Gemisch von Aceton und Acetylchlorid, zweckmäßig im Verhältnis 4:1, langsam zu einer sehr konzentrierten Lösung von Bariumchlorid in Wasser gegeben wird, so wird das Wasser sogleich zersetzt, es entwickelt sich Chlorwasserstoff und die Fällung beginnt sofort. Wenn die Temperatur niedrig gehalten wird, indem man während der Reaktion das Reaktionsgefäß in kaltes strömendes Wasser hält, so kann nur eine Spur Barium in dem Rückstand nachgewiesen werden, den man durch Verdampfen der vom Niederschlag durch Filtration über Asbest getrennten Flüssigkeit erhält. Findet jedoch eine Temperaturerhöhung statt infolge der bei der Reaktion auftretenden Wärme, so läßt sich im Filtrat mit Schwefelsäure eine merkliche Menge Barium nachweisen. Unten sind die Ergebnisse von Versuchen verzeichnet, bei denen der Rückstand

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² MAR., *Amer. Journ. Sci.* [3] 43, 521. — HAVENS, ebendas. [4] 2, 416; 4, 111; 6, 45, 396.

erhalten wurde a) durch Behandlung einer Lösung von Bariumchlorid in 1 ccm Wasser mit 30 ccm Aceton-Acetylchlorid (4:1), Sammeln des Niederschlages auf Asbest in einem Filtertiegel, Auswaschen mit Aceton und Äther und Wägung nach dem Trocknen in Luft; dann b) durch 10 Minuten lange Behandlung auf dem Asbest mit 10—20 ccm Acetylchlorid, Waschen mit Aceton und Äther, Trocknen in Luft und Wägen; schliesslich c) 10 Minuten langes Digerieren mit 20—25 ccm eines Aceton-Acetylchloridgemisches (2:1), Waschen mit Aceton und Äther, Trocknen in Luft, und d) Erhitzen im Luftbad oder auf schwache Rotglut und Wägen.

Tabelle 1.

	Versuch 1		Versuch 2	
	Gewicht g	Verlust g	Gewicht g	Verlust g
Angew. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1012	—	0.1000	—
a) Rückstand nach Füllen, Waschen, Trocknen in Luft	0.1008	0.0004	0.0996	0.0004
b) Rückstand nach Behandlung mit Acetylchlorid, Waschen, Trocknen in Luft	0.1006	0.0002	0.0996	0.0000
c) Rückstand nach Behandlung mit Aceton - Acetylchloridgemisch, Waschen u. Trocknen in Luft . .	0.0985	0.0021	0.0981	0.0015
d) Rückstand nach Erhitzen BaCl_2 .	0.0846 ¹	—	0.0839 ²	—
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend BaCl_2 gef.	0.0993	—	0.0985	—
Verlust des $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ infolge Lös- lichkeit und Entwässerung . . .	—	0.0027	—	0.0019
Verlust des $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ infolge Lös- lichkeit, berechnet aus d. angew. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. dem gefund. BaCl_2	—	0.0019	—	0.0015
Verlust durch Entwässerung . . .	—	0.0008	—	0.0004

¹ Auf dunkle Rotglut erhitzt.

² 1½ Stunde auf 135° erhitzt.

Aus diesen Resultaten geht hervor a) dafs bei der Einwirkung des Aceton-Acetylgemisches (4:1) auf die kalte konzentrierte wässerige Lösung von Bariumchlorid der Niederschlag aus wasserhaltigem Chlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht, indem nur das Wasser, das über die zur Bildung des wasserhaltigen Salzes erforderliche Menge vorhanden ist, sogleich angegriffen wird; b) dafs Acetylchlorid selbst nur eine geringe Entwässerung des Salzes ohne merkliche Auflösung

bewirkt; c) daß längere Einwirkung des Aceton-Acetylgemisches (2 : 1) eine merkliche Entwässerung und beträchtlich erhöhte Auflösung des Salzes hervorruft. Durch weitere Versuche wurde gezeigt, daß bei Anwendung des Aceton-Acetylchloridgemisches ohne Kühlung der wässerigen Lösung von Bariumchlorid, die Reaktionswärme die Entwässerung des wasserfreien Salzes begünstigt, und daß dieses zu mehreren Milligrammen in 10 ccm der Fällungslösung gelöst werden kann. Beim Filtrieren des Gemisches und Behandeln des Filtrates mit Aceton, Acetylchlorid, oder einem Gemisch von Aceton und Acetylchlorid wird das gelöste wasserfreie Salz aus der Lösung nicht gefällt, aber der Zusatz von einem Tropfen Wasser genügt, um sofortige Fällung in Form von wasserhaltigem Salz zu bewirken.

Bei dieser Gelegenheit ist es von Interesse festzustellen, daß bei der Einwirkung von Wasser auf ein farbloses Gemisch von Aceton und Acetylchlorid die Flüssigkeit zuerst gelb und dann rötlich wird, wobei ein deutlicher Fruchtgeruch entsteht, indem Kondensation zwischen Aceton und Acetylchlorid eintritt. Die Siedepunkte der gesammelten Filtrate einer Reihe von Bariumchloridfällungen lagen, nachdem die Flüssigkeiten eine Woche gestanden hatten, zwischen 50.5 und 250°, und es verblieb bei dieser Temperatur ein harziger Rückstand.

Aus den beschriebenen Versuchen kann geschlossen werden, daß die besten Bedingungen für die quantitative Fällung von Bariumchlorid durch das Aceton-Acetylgemisch sich ergeben durch Anwendung sehr geringer Mengen Wasser, Erhaltung niedriger Temperatur, eine reichliche Menge Aceton und nicht zu sehr verlängerte Digestion des Niederschlages in einem Überschuß des Fällungsmittels. Diese Bedingungen sind bei den quantitativen Versuchen eingehalten worden.

Bariumchlorid wurde hergestellt für diese Arbeit durch Ausfällung aus einer wässerigen Lösung des vermutlich reinen Salzes durch starke Salzsäure, zweimaliges Umkristallisieren und Trocknen an der Luft.

Beim schwachen Erhitzen verlor das Salz Wasser, entsprechend der idealen Zusammensetzung des wasserhaltigen Chlorids $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bei jeder Probe wurde ein Teil dieses Salzes in einem kleinen Becher gewogen und in 1 ccm Wasser gelöst. Der Becher wurde gekühlt durch Eintauchen in ein Wasserbad, das man zweckmäßig durch fließendes Wasser auf einer Temperatur von 15° hielt. Zur kalten Lösung, die man andauernd schüttelte, ließ man das Aceton-

Acetylchloridgemisch aus einem Tropftrichter mit einer Geschwindigkeit von etwa fünf Tropfen in der Sekunde zufließen. Andere Daten des Versuches mit Bariumchlorid sind in Tabelle 1 gegeben. Der Niederschlag wurde auf Asbest im Filtertiegel abfiltriert, getrocknet oder gegläht und als wasserfreies Bariumchlorid (BaCl_2) gewogen.

Tabelle 2.
Bestimmung von Barium.

	BaCl_2 angew. als $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ g	BaCl_2 gef. g	Fehler g	Zur Auflösung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ benutzte Wassermenge	Menge des Gemisches und Zusammensetzung nach Volumen z. Fällung zum Waschen	
1	0.0859	0.0859	-0.0000 ¹	1 ccm	5 ccm 2:1	10 ccm 2:1
2	0.0861	0.0854	-0.0007 ¹	1 „	5 „ 2:1	10 „ 2:1
3	0.0861	0.0858	-0.0003 ¹	1 „	5 „ 2:1	10 „ 2:1
4	0.0862	0.0854	-0.0008 ²	1 „	6 „ 2:1	10 „ 2:1
5	0.0857	0.0854	-0.0003 ²	1 „	6 „ 2:1	10 „ 2:1
6	0.0858	0.0860	+0.0002 ²	1 „	6 „ 2:1	30 „ 4:1
7	0.0860	0.0859	-0.0001 ²	1 „	6 „ 2:1	30 „ 4:1
8	0.0853	0.0850	-0.0003 ²	1 „	6 „ 2:1	Aceton
9	0.0854	0.0848	-0.0006 ²	1 „	6 „ 2:1	„
10	0.0852	0.0851	-0.0001 ²	1 „	6 „ 2:1	„
11	0.0857	0.0856	-0.0001 ¹	1 „	6 „ 2:1	„
12	0.0852	0.0845	-0.0007 ¹	1 „	6 „ 2:1	„
13	0.0855	0.0852	-0.0003 ¹	1 „	6 „ 2:1	„
14	0.0862	0.0862	-0.0000 ¹	1 „	30 „ 4:1	„
15	0.0868	0.0868	-0.0000 ¹	1 „	30 „ 4:1	„

¹ Auf dunkle Rotglut erhitzt.

² 1½ Stunde bei 135° getrocknet.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß unter den untersuchten Bedingungen es am besten ist, 0.1 g des wasserhaltigen Salzes in 1 ccm Wasser zu lösen, mit 30 ccm eines Gemisches von Aceton und Acetylchlorid (4:1) zu behandeln, mit Aceton zu waschen und im Luftbad bei 135° zu trocknen oder bei niederer Rotglut zu glühen.

Die Anwendung dieser Bedingungen auf die Trennung des Bariums von mäßigen Mengen Calcium und Magnesium scheint leicht ausführbar zu sein. Wird Aceton zur konzentrierten Lösung von Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid in Wasser gegeben, so bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die obere Aceton, die untere Wasser ist; aber durch Zusatz von wenigen Tropfen

Acetylchlorid werden die Flüssigkeiten vollständig mischbar, während weiterer Zusatz keine Fällung verursacht. Wenn das Aceton-Acetylchloridgemisch (4:1) mit einer Geschwindigkeit von fünf Tropfen in der Sekunde zu einer Lösung, die nicht mehr als 0.5 g des Calcium- und Magnesiumsalzes enthält, zugesetzt wird, so fällt Bariumchlorid aus, während die Chloride von Calcium und Magnesium in Lösung bleiben. Wenn aber die löslichen Chloride in einem Verhältnis von 1.0 g auf 0.1 g des Bariumchlorids vorhanden sind, so darf die Geschwindigkeit des Zusatzes der Fällungsflüssigkeit nicht größer sein als zwei Tropfen in der Sekunde bei Beginn, um Einschluss des löslichen Salzes in das unlösliche Bariumsalz zu verhindern. Selbst in diesem Falle darf das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von fünf Tropfen in der Sekunde zugegeben werden, nachdem der größere Teil des Bariums niedergeschlagen ist. Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Versuchsdaten über die Trennung des Bariums von Calcium und Magnesium. Die Ergebnisse, die man bei der Trennung von 0.1 g Bariumsalz von 0.5 g Calcium- und Magnesiumsalz erhielt, sind ausgezeichnet.

Die Trennung des Bariums von Strontium scheint nicht so

Tabelle 3.

Trennung von Barium und Calcium.

	BaCl ₂ , angew. als BaCl ₂ ·2 H ₂ O g	CaCl ₂ · 2 H ₂ O angew. g	BaCl ₂ gef. g	Fehler g	Zur Auflösg. benutztes Wasser ccm	Menge des verwendeten Gemisches ccm
1	0.0859	0.1000	0.0859	0.0000 ¹	1	30
2	0.0867	0.1040	0.0867	0.0000 ¹	1	30
3	0.0868	0.1022	0.0868	0.0000 ¹	1	30
4	0.0865	0.1020	0.0865	0.0000 ¹	1	30
5	0.0868	0.1017	0.0869	+0.0001 ¹	1	30
6	0.0864	0.1016	0.0861	-0.0003 ¹	1	30
7	0.0866	0.3025	0.0867	+0.0001 ¹	1 1/2	30
8	0.0859	0.5025	0.0859	0.0000 ¹	2	30
9	0.0860	1.0020	0.0878	+0.0018 ¹	3	30
10	0.0859	1.0020	0.0855	-0.0004 ²	2	30
11	0.0864	1.0035	0.0867	+0.0003 ²	2	30

¹ Das Fällungsmittel wurde zuerst mit einer Geschwindigkeit von 5 Tropfen in der Sekunde zugefügt.

² Das Fällungsmittel wurde beim Beginn mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Sekunde zugefügt und später mit 5 Tropfen in der Sekunde.

Tabelle 4.

Trennung des Bariums von Magnesium.

	BaCl ₂ , angew. als BaCl ₂ .2H ₂ O g	MgCl ₂ . 6H ₂ O angew. g	BaCl ₂ gef. g	Fehler g	Zur Auflösg. benutztes Wasser cem	Benutzte Menge des Fällungs- gemisches (4:1) cem
1	0.0858	0.1000	0.0857	−0.0001 ¹	1	30
2	0.0869	0.1025	0.0870	+0.0001 ¹	1	30
3	0.0858	0.1025	0.0858	0.0000 ¹	1	30
4	0.0862	0.1010	0.0863	+0.0001 ¹	1	30
5	0.0858	0.1006	0.0860	+0.0002 ¹	1	30
6	0.0860	0.1020	0.0859	−0.0001 ¹	1	30
7	0.0860	0.1010	0.0862	+0.0002 ¹	1	30
8	0.0865	0.3010	0.0867	+0.0002 ¹	1 ¹ / ₂	30
9	0.0864	0.5000	0.0867	+0.0003 ¹	2	30
10	0.0868	1.0015	0.0878	+0.0010 ¹	3	30
11	0.0853	1.0010	0.0854	+0.0001 ²	3	30

¹ u. ² Siehe Anmerkungen wie bei Tabelle 3.

einfach zu sein. Wenn das Gemisch von Aceton und Acetylchlorid im Verhältnis 4:1 zur konzentrierten wässerigen Lösung von 0.1 g Strontiumchlorid hinzugefügt wird, so findet eine teilweise Fällung statt. Beim Abfiltrieren des so erzeugten Niederschlages, Auswaschen mit Aceton und Äther und Trocknen in Luft betrug der Wasserverlust 19.93 % und 20.00 % seines Gewichtes beim Erhitzen auf 135°. Offenbar bestand das Salz im wesentlichen aus SrCl₂.2H₂O, das theoretisch 18.51 % Wasser enthalten sollte. Dieser Niederschlag von SrCl₂.2H₂O geht bei Behandlung mit einem Gemisch von Aceton und Acetylchlorid, das eine größere Menge des letzteren enthielt, in Lösung und wird wieder zum Teil gefällt bei Vermehrung der Acetonmenge, und zwar im wesentlichen als SrCl₂.2H₂O. Wenn ein acetylchloridreicheres Gemisch, nämlich das Gemisch im Verhältnis 2:1 zur konzentrierten wässerigen Lösung von Strontiumchlorid hinzugefügt wird, so löst sich der zuerst gebildete Niederschlag langsam wieder in einem hinreichenden Überschuß des Gemisches und kann wieder z. T. gefällt werden durch Zusatz von mehr Aceton. Dieser zweite Niederschlag von SrCl₂.2H₂O ist jedoch nicht vollständig löslich, wenn man die Menge des Acetylchlorids wieder vergrößert, aber er löst sich bei Zusatz eines Aceton-Acetylchloridgemisches, dem vorher wenige Tropfen Wasser

zugesetzt sind, und das demnach Salzsäure enthält. Es scheint demnach, daß die Löslichkeit des Strontiumchlorids in hohem Maße von der Konzentration des Chlorwasserstoffs in der Lösung abhängig ist.

Beim Versuch der Trennung des Bariums von Strontium wurde das Aceton-Acetylchloridgemisch im Verhältnis 2:1 wegen seiner größeren Lösungsfähigkeit für Strontiumchlorid zur konzentrierten Lösung der Chloride von Barium und Strontium hinzugesetzt, obwohl dieses Gemisch, wie vorher gezeigt wurde, etwas weniger günstig für die vollständige Fällung von Bariumchlorid ist als das Gemisch 4:1 mit dem größeren Acetongehalt; der Zusatz erfolgte mit keiner größeren Geschwindigkeit als zwei Tropfen in der Sekunde oder 30 ccm in 10 Minuten. Der über Asbest abfiltrierte und mit Aceton gewaschene Niederschlag wurde bei 135° getrocknet. Die Daten dieser Versuche sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.
Trennung des Bariums von Strontium.

	BaCl ₂ angew. als BaCl ₂ ·2H ₂ O g	SrCl ₂ angew. g	BaCl ₂ gef. g	Fehler g	Zur Auflösg. benutztes Wasser g	Menge der ver- wendeten Fäll- lungsmischung (2:1), ccm
1	0.0867	0.0385	0.0923	+0.0056	1	30
2	0.0866	0.0304	0.0857	—0.0009	1	30
3	0.0860	0.0320	0.0861	+0.0001	1	30
4	0.0856	0.0315	0.0840	—0.0016	1	30
5	0.0856	0.0307	0.0848	—0.0008	1	30
6	0.0859	0.0304	0.0839	—0.0020	1	30
7	0.0862	0.0307	0.0859	—0.0003	1	30
8	0.0857	0.0315	0.1160	+0.0303	0.5	30
9	0.0857	0.0317	0.1058	+0.0201	0.5	30
10	0.0853	0.0315	0.1083	+0.0230	0.5	30
11	0.0869	0.0305	0.1043	+0.0174	0.5	30
12	0.0863	0.0307	0.0906	+0.0043	0.5	30
13	0.0859	0.0308	0.0849	—0.0010	0.5	30
14	0.0869	0.0108	0.0870	+0.0001	1	30
15	0.0865	0.0110	0.0858	—0.0007	1	30
16	0.0853	0.0115	0.0853	±0.0000	1	30
17	0.0861	0.0109	0.0870	+0.0009	1	30

Die Trennung des Bariums von Strontium nach dem beschriebenen Verfahren ist offenbar nur angenähert. Da sich etwas Barium-

chlorid in dem Gemisch von Aceton und Acetylchlorid im Verhältnis 2:1 löst, während die Löslichkeit des Strontiumchlorids von der Menge des ursprünglich vorhandenen Wassers, d. h. von der entwickelten Chlorwasserstoffmenge abhängt.

Es scheint demnach, daß das Verfahren, welches auf der Einwirkung des Gemisches von Aceton und Acetylchlorid (im Verhältnis 4:1) auf die konzentrierte Lösung der Chloride beruht, eine leichte und genaue Trennung und Bestimmung des Bariums in Gegenwart von Calcium und Magnesium gestattet. Für die Trennung des Bariums von Strontium ist dies Verfahren aber nicht zu empfehlen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1911.