

349. Julius Thomsen: Die Zusammensetzung des krystallisirten, wasserhaltigen Jodbariums.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten, wasserhaltigen Jodbariums liegen verschiedene, sehr abweichende Angaben vor, indem H. Croft¹⁾ dem Salze 7 Moleküle Wasser giebt, während G. Werther²⁾ nur 2 Moleküle gefunden hat.

Croft hat das Salz durch Digestion von Barytwasser mit Jod, Trennung des jodsauren Baryts durch Filtration, Concentration und Krystallisation des Filtrats dargestellt. Nach diesem Verfasser bildet das Salz ziemlich grosse, gelbliche Prismen, die in feuchter Luft zerfliessen, in trockener verwittern, beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei höherer Temperatur Jod verlieren. Es zeigte 26.2 pCt. Barium und 25.6 pCt. Wasser.

Dagegen beschreibt Werther das Salz als aus kleinen Krystallnadeln bestehend; doch gelang es ihm, durch Zersetzung des unterschwefligsauren Baryts mit Jod, aus der vom tetrathionsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit ziemlich grosse, sehr wohl der Form nach erkennbare Krystalle von Jodbarium zu erhalten. Sie waren denen des Brombariums zum Verwechseln ähnlich, färbten sich aber an der Luft augenblicklich rothbraun. Ihm gab die Analyse 31.9 pCt. Barium und 8.8 pCt. Wasser, und der Verfasser fügt ausdrücklich hinzu, dass er Krystalle von dem Wassergehalt, wie ihn Croft erhalten hatte, nicht gewinnen konnte.

Es ist wohl zweifellos, dass die beiden Forscher nicht dasselbe Salz untersucht haben.

Als ich bei meiner theoretischen Untersuchung über die Salze der alkalischen Erdmetalle von Jodbarium Gebrauch machte, stellte ich eine grössere Quantität desselben durch Lösen von kohlenensaurem Baryt in reiner, farbloser Jodwasserstoffsäure dar. Nach Concentration der Flüssigkeit, bis diese oberflächlich zu krystallisiren begann, wurde dieselbe in trockener Luft (über gebranntem Kalk) der Krystallisation überlassen. Die Krystallisation verlief ganz regelmässig und es bildeten sich im Laufe einiger Stunden zolllange, fast ungefärbte, stark gestreifte Prismen in reichlicher Menge. Die von den Krystallen abgeessene Mutterlauge gab beim Verdampfen im Trockenkasten fortwährend dieselben Krystalle, bis der Rest ganz erstarrte. In der kohlenensäurefreien Luft des Trockenkastens änderten die Krystalle sich nicht, es fand keine Färbung statt. Das Salz hatte ganz die von Croft beschriebenen Eigenschaften, es zerfliesst in freier Luft,

¹⁾ Journal f. practische Chemie 68, 402 (nach Chim. Gaz. No. 323, p. 121.)

²⁾ Journal f. practische Chemie 91, 331.

verwittert in trockener Luft. Sobald das Salz so weit getrocknet war, dass es zu Pulver zerrieben werden konnte, wurde es der Analyse unterworfen. Das gepulverte Salz war ganz ungefärbt und hielt sich unverändert in einem verschlossenen Glase.

Die Zusammensetzung wurde in der Art ermittelt, dass ein Theil, in Wasser gelöst, mit Silberlösung niedergeschlagen und das Gewicht des Jodsilbers bestimmt wurde. Ein anderer Theil wurde in einem verdeckten Platintiegel stark getrocknet, um annähernd das Gewicht des Wassers zu bestimmen; dann mit Schwefelsäure zersetzt und das Bariumsulfat gewogen. 2.460 Gr. Salz verloren beim Trocknen 0.620 Gr. und gaben 1.102 Gr. Bariumsulfat; 2.923 Gr. Salz gaben 1.310 Gr. Bariumsulfat; 3.029 Gr. Salz gaben 2.733 Gr. Jodsilber. Diese drei Analysen gaben als Molekulargewicht des Salzes 520.1, 513.9 und 520.9, während der Formel $\text{Ba J}_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$ das Molekulargewicht 517 entspricht. Auf 100 Gr. Salz berechnet, erhielt man

	$\text{Ba J}_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$	I.	II.	III.
Ba SO_4	45.06	44.80	44.75	—
$\text{Ag}_2 \text{J}_2$	90.91	—	—	90.23
$7 \text{H}_2 \text{O}$	24.37	25.20	—	—

Das Salz enthielt demnach etwa 0.6 pCt. Wasser mehr als der Formel $\text{Ba J}_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$ entspricht. Es wurde zur Bestimmung der Lösungswärme desselben in Wasser gelöst, und die entstandene Lösung alsdann durch Concentration zur Krystallisation gebracht. Diese mehrmals wiederholte Umkrystallisation gab stets dasselbe Salz mit 7 Mol. Wasser.

Um möglicherweise ein Salz mit geringerem Wassergehalt zu erreichen, änderte ich die Umstände der Krystallisation, indem ich theils Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss hinzusetzte, theils die Krystallisation rasch oder langsam vollzog. Es resultirte aber stets dasselbe Salz mit 7 Mol. Wasser, ein Salz mit geringerem Wassergehalt konnte nicht erreicht werden. Da Hr. Werther im Gegentheil nur ein Salz mit 2 Mol. Wasser, nicht aber das Salz mit 7 Mol. Wasser hat darstellen können, obgleich dieses als das normale Salz sich herausstellt, muss wahrscheinlich eine Verwechselung eingetreten sein. Auch ist es auffallend, dass das von Hrn. Werther dargestellte Salz sich augenblicklich braun färbte, während das Salz mit 7 Mol. seine Farbe in trockener, kohlenaurer Luft nicht ändert.

Da die übrigen Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle 2 oder 6 Mol. Wasser enthalten, ist der gefundene Gehalt von 7 Mol. im Jodbarium etwas befremdend, man hätte 6 oder 8 erwarten können. Ich habe deshalb die Feststellung des Wassergehalts durch die calorimetrische Methode in unzweideutiger Art ausgeführt.

Wenn ein wasserhaltiges Salz verwittert, ändert sich die Lösungswärme sehr bedeutend; dagegen giebt ein Salz, welches etwas feucht

ist, d. h. etwas mehr Wasser enthält, als der Formel entspricht, eine nur in geringem Grade abweichende Lösungswärme. Ich liess deshalb das Salz in trockener Luft verwittern; zwei Produkte zeigten dann einen Wassergehalt von 6.08 und 5.87 Mol. Wasser; ferner trennte ich frisch erhaltene Krystalle von der Mutterlauge durch Abtropfen derselben und Pressen zwischen Filtrirpapier; diese Krystalle waren demnach schwach feucht und enthielten 7.56 Mol. Wasser. Die Lösungswärme aller drei Proben wurde dann gemessen und mit derjenigen des oben untersuchten Salzes verglichen. Die Lösungswärme war für Salz mit

7.56 Mol.	7.18 Mol.	6.08 Mol.	5.87 Mol. Wasser.
— 7040 C.	— 6850 C.	— 5570 C.	— 5180 C.

Während das normale Salz eine Lösungswärme von — 6850 C. besitzt, wird diese für das verwitterte Salz nur 1280—1670c negativ, während das feuchte Salz eine nur um $2\frac{1}{2}$ pCt. stärker negative Lösungswärme als das trockene zeigte. Es ist demnach zweifellos, dass das Jodbarium unter normalen Umständen als $\text{Ba J}_2 + 7 \text{ H}_2 \text{ O}$ herauskrystallisirt, und dass die Existenz eines krystallisirten Salzes mit geringerem Wassergehalt als problematisch zu betrachten ist.

Kopenhagen, Univ.-Laborat., Juni 1877.

350. Karl Heumann: Einwirkung der Haloidalkalien auf Silber-Ultramarin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die mir soeben zugegangene Mittheilung des Hr. Jul. Philipp über „die Einwirkung der Metallsalze auf Ultramarin“ im letzten Heft der „Berichte“, nöthigt mich zu der Bemerkung, dass ich schon seit einiger Zeit unter Anderem mit dem Studium gerade derjenigen Reactionen beschäftigt bin, welche das von mir aufgefundenene, rein gelbe Silber-Ultramarin gegen Chlor- Brom- und Jodalkalien zeigt. Speciell Veranlassung zu diesen Versuchen war die bestimmte Erwartung, dass es durch eine theilweise Umsetzung gelingen möchte, die der reinen Ultramarinverbindung wahrscheinlich anhaftenden fremden Stoffe (welche durchaus nicht nur Silbersilicat sein dürften, wie Hr. Philipp annimmt) abzuscheiden, resp. sie auf analytischem Wege von der Gesammtzusammensetzung in Abzug bringen zu können.

Ich benutzte das in früher angegebener Weise gereinigte Silber-Ultramarin, welches mit dem von Hrn. Philipp erwähnten schmutzig gelbgrünen Rohprodukt nicht verwechselt werden darf. Um mir das Recht zu wahren, die von mir eingeschlagene Richtung bezüglich der Reactionen des Silber-Ultramarins mit Ruhe verfolgen zu können, sehe ich mich veranlasst, obwohl sonst kein Freund derartiger Notizen, X/II/5