

Strontiumcarbonat, CO_3Sr . In rhombischen Krystallen, isomorph mit Arragonit, findet sich das Strontiumcarbonat an verschiedenen Stellen als Strontianit. Aus Strontiumlösungen erhält man es als in Wasser unlöslichen weissen Niederschlag durch Fällung mit gelösten Carbonaten. Das Strontiumcarbonat verliert sein Kohlendioxyd schwieriger, wie das Calciumcarbonat; vollständig erst bei Weissglut. Mit einer Salmiaklösung gekocht, geht es in Strontiumchlorid über.

Der Nachweis des Strontiums geschieht mit Hilfe des Carbonats und Sulfats, sowie der rothen Flammenfärbung. Vom Calcium lässt es sich trennen, indem man das Gemisch der Nitrats mit Aetheralkohol behandelt, der nur das Calciumnitrat aufnimmt. Zur quantitativen Abscheidung des Strontiums benutzt man das unlösliche Carbonat, sowie auch das bei Gegenwart von Alkohol ganz unlösliche Sulfat.

65. Baryum.

Ba = 137.43.

Die Aufmerksamkeit wurde dem natürlichen Baryumsulfat, dem Schwerspath, SO_4Ba , bereits im Jahre 1603 zugelenkt, nachdem ein Bologneser Schuhmacher Casciorolo, zufällig beobachtet hatte, dass das Mineral, in welchem er Silber enthalten glaubte, nach dem Glühen seines Pulvers mit Kohle zwar nicht das Edelmetall lieferte, wohl aber eine Substanz (BaS), welche die Eigenschaft hatte im Dunkeln zu leuchten. Die obige Zusammensetzung des „Bologneserspaths“, wie man den Schwerspath zuerst genannt hatte, wurde nach manchen Bemühungen erst erkannt, als Scheele 1774 bei seiner Untersuchung des Braunsteins die Baryterde entdeckt und als eigenthümliche, vom Kalk in ihren Eigenschaften abweichende Erde charakterisirt hatte. Nachdem man bei dieser Veranlassung das Baryumcarbonat, CO_3Ba , durch Fällung auf nassem Wege erhalten und sein wahrscheinliches Vorkommen in der Natur, ähnlich dem des Arragonits oder Kalkspaths, vorausgesagt hatte, entdeckte Withering 1783 ein jene Bestandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland, welches dann Witherit genannt wurde und neben dem Schwerspath ein Hauptvorkommen des Baryums in der Natur bildet. Der Name Baryum ist dem Griechischen (βαρύς, schwer) entlehnt.

Das metallische Baryum ist schwer darzustellen; es wird in Form seines Amalgams aus dem Baryumchlorid durch Elektrolyse bei Gegenwart von Quecksilber gewonnen, oder als messinggelbes Metall aus geschmolzenem Baryumchlorid bei Gegenwart von Salmiak. Leichter erhält man das gegen Wasser nicht sehr empfindliche Baryumamalgam durch Eintragen von 4–6 Proc. Natriumamalgam in eine gesättigte, wässrige, auf etwa 90° erhitzte Chlorbaryumlösung; das feste, krystallinische, silberglänzende Baryumamalgam wird in einem Wasserstoffstrom erhitzt, wobei quecksilberhaltiges Baryum zurückbleibt. Das metallische Baryum vom spec. Gew. 3.75, ist noch schwerer schmelzbar als Gusseisen, an der Luft oxydirt es sich sehr rasch von selbst, verbrennt beim

Erhitzen mit starkem Glanze und zersetzt das Wasser mit grosser Energie ($\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$). Das Spectrum des Baryums (vgl. d. Spectraltafel) ist das complicirteste unter den Spectren der Alkalimetalle und alkalischen Erden; der grünen Flammenfärbung entsprechend enthält es mehrere grüne und daneben noch orangene und rothe Linien.

Baryumwasserstoff, Ba_4H_4 , bildet sich beim Glühen von möglichst reinem Baryumoxyd mit Mg in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei 95 Proc. des Baryums sich mit Wasserstoff verbinden. Das Product bildet eine hellgraue gesinterte Masse, mit mehr als 70 Proc. Ba_4H_4 ; es wird durch Wasser stürmisch unter Wasserstoffentwicklung, und beim Erhitzen in Sauerstoff unter heftiger Entzündung zerlegt.

Sauerstoffverbindungen des Baryums.

Baryumoxyd, Baryt, BaO . Durch schliesslich sehr heftiges Glühen des Nitrats als amorphe Masse, oder in kleinen Würfeln; beim Erhitzen des Barythydrats auf Weissglühhitze in Nadeln vom spec. Gew. 5.32. Schmilzt im elektrischen Ofen etwas leichter als Kalk.

Baryumoxydhydrat, Barythydrat, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Baryumoxyd löscht sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Barythydrat, welches in kaltem Wasser nur wenig (in ca. 20 Thln.), in heissem sehr leicht löslich ist, und sich beim Erkalten seiner warmen, concentrirten Lösung als Hydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ abscheidet. 7 H_2O entweichen leicht, das 8. Mol. bei 100° ; in Rothglut schmilzt das Barythydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unzersetzt, um beim Erkalten krystallinisch zu erstarren. Die wässrige Lösung, Barytwasser, reagirt alkalisch und absorbt aus der Luft begierig CO_2 , indem eine weisse Fällung von Baryumcarbonat entsteht. Als starke Base findet Barythydrat Anwendung zu analytischen Zwecken etc.

Baryumsuperoxyd, BaO_2 . Dieses Präparat wurde von seinen Entdeckern, Gay-Lussac und Thénard, bereitet, indem dieselben bei Dunkelrothglut über Baryt einen Strom von Sauerstoff oder getrockneter Luft leiteten. Dasselbe ist ein fester, grauweisser, in Wasser unlöslicher Körper, der im Vacuum seinen Sauerstoff schon bei etwa 450° wieder abgibt, unter gewöhnlichem Druck erst bei heller Rothglut; das regenerirte Baryumoxyd hat indessen von seiner Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, erheblich verloren, und büsst dieselbe bei öfterer Wiederholung des Verfahrens allmählich ganz ein. Ein Hydrat, $\text{BaO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, erhält man am besten rein, wenn man das obige, rohe Superoxyd fein zerrieben in verdünnte Salzsäure bis zu deren Neutralisation einträgt, diese Lösung zur Ausfällung der Verunreinigungen (Eisenoxyd, Thonerde etc.), zunächst mit wenig Barytwasser versetzt, und in das klare Filtrat, zum Wasserstoffsuperoxyd, concentrirtes Barytwasser so lange hineingibt, als noch eine krystallinische Ausscheidung von $\text{BaO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ erfolgt. Trocknet man das Hydrat bei 130° , so bleibt reines Baryumsuperoxyd zurück. Baryumsuperoxyd lässt sich auch direct aus Baryumcarbonat fabriciren.

Neuerdings geschieht die Herstellung von Sauerstoff mittels BaO_2 fabrikmässig in folgender Weise: Poröser, aus Baryumnitrat hergestellter Baryt wird in stehenden

Retorten auf etwa 800° erhitzt und kohlenstofffreie, trockene Luft unter einem Drucke von 1 Atm. hindurchgepresst; hierbei geht der Baryt in Superoxyd über. Nach genügend erfolgter Sauerstoffaufnahme wird der Druck derart vermindert, dass eine Luftverdünnung, entsprechend einem Quecksilberdruck von 700 mm, entsteht. Dadurch wird der aufgenommene Sauerstoff wieder abgegeben und in einen Gasometer gepumpt. Eine Operation dauert etwa 10 Minuten und werden täglich deren 140 gemacht. Die Aufnahmefähigkeit des Baryts für Sauerstoff dauert nach diesem Verfahren recht lange und nimmt anfänglich sogar noch zu. Der gewonnene Sauerstoff enthält 90–96 Proc. und wird zur Versendung unter einem Druck von 120 Atmosphären in Stahlcylinder gepresst.

Halogenverbindungen des Baryums.

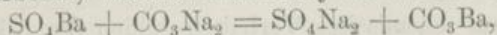
Baryumchlorid, Chlorbaryum, BaCl_2 . Wird am einfachsten durch Auflösen von Witherit (Baryumcarbonat) oder Schwefelbaryum (durch Glühen von Schwerspath mit Kohle gewinnbar) in Salzsäure und Eindampfen der Lösung krystallisiert erhalten; bildet dann farblose, luftbeständige, rhombische Tafeln $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, die sich in ca. 2 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und in ca. 1·3 Thln. Wasser von 100° auflösen; in Alkohol ist es fast unlöslich. Es verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt bei ca. 800° unzersetzt. Chlorbaryum ist von bitterem Geschmack und ein starkes Gift.

Baryumbromid und Baryumjodid lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol; Baryumfluorid ist ein krystallinisches Pulver, schwer in Wasser, leicht in Säuren löslich.

Salze des Baryums mit Oxysäuren.

Baryumnitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Durch Auflösen von Baryumcarbonat oder Schwefelbaryum in verdünnter Salpetersäure, oder durch Doppelzersetzung aus gelöstem Baryumchlorid und Natriumnitrat, wobei das ziemlich schwer lösliche Baryumnitrat in Formen des regulären Systems auskrystallisiert. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in ca. 12 Thln. Wasser, bei 100° in 3–4 Thln. Es schmilzt bei Rothglut und zersetzt sich dann in Baryumoxyd, Sauerstoff und Oxyde des Stickstoffs.

Baryumsulfat, Schwefelsaurer Baryt, SO_4Ba . Findet sich im älteren Gebirge, oft Gänge bildend, als Schwerspath oder Baryt, spec. Gew. 4·48, in rhombischen Tafeln. Aus gelösten Baryumsalzen wird es, wenn man die erhitzten Lösungen mischt, durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze als sehr feines weisses, krystallinisches, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlösliches Pulver ausgefällt. Um künstliches oder natürliches Baryumsulfat in lösliche und für analytische oder präparative Zwecke verwendbare Form zu bringen, schmilzt man es mit Alkalicarbonat, wodurch man Baryumcarbonat erhält:

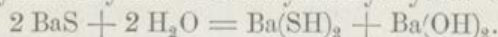


und entzieht der erkalteten Schmelze SO_4Na_2 und CO_3Na_2 (Ueberschuss) mit Wasser; oder man glüht es mit reducirenden Körpern (Kohle, Theer etc.), wobei Schwefelbaryum, BaS , entsteht. — Wegen seiner Unlöslichkeit und seiner scharf hervortretenden Eigenschaften ist das Baryumsulfat das beste Hilfsmittel für Nachweis und quantitative Be-

stimmung des Baryums wie auch der Schwefelsäure auf nassem Wege. Unter der Bezeichnung „Permanentweiss“ benutzt man es als weisse Farbe.

Baryumcarbonat, kohlensaurer Baryt, CO_3Ba . Das natürliche Vorkommen des Baryumcarbonats ist der rhombische Witherit. Aus Baryumlösungen erhält man das Baryumcarbonat mit Alkalicarbonaten leicht rein. Technisch lässt es sich auch aus Schwerspath gewinnen. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, etwas löst es sich dagegen bei Anwesenheit von Kohlendioxyd. Schmilzt erst bei der stärksten Weissglut und gibt selbst dann sein Kohlendioxyd nur langsam ab.

Baryummonosulfid, Schwefelbaryum, BaS , wird im Grossen durch Glühen einer innigen Mischung von 5 Theilen Schwerspath mit 1 Theil Kohle erhalten und bildet ein weisses Pulver, das durch Wasser in Baryumsulphydrat und Baryumoxydhydrat zerlegt wird.



Baryumsulphydrat wird erhalten, indem man Barytwasser mit H_2S sättigt.

Für Erkennung und Abscheidung der Baryumverbindungen dienen das Carbonat und Sulfat; die nichtleuchtende Flamme wird durch flüchtige Baryumverbindungen gelbgrün gefärbt. Vom Calcium und Strontium trennt man das Baryum, indem man das Gemisch der Chloride mit Alkohol behandelt, welcher das Chlorbaryum ungelöst lässt. Durch Gypswasser werden verdünnte Lösungen von Baryum augenblicklich, solche von Strontium erst nach einiger Zeit gefällt; Kalksalze dagegen gar nicht. Die Wägung der Baryumverbindungen erfolgt gewöhnlich in Form von Sulfat oder Carbonat, seltener (um zugleich von Strontium zu trennen) als sehr schwer lösliches Kieselfluorbaryum, SiF_6Ba .

Gruppe Ia. Alkalimetalle.

Die nächststehenden Analogen des Lithiums und Natriums in rein chemischer Hinsicht findet man in der Untergruppe (Kalium — Rubidium — Caesium); die fünf Elemente werden unter der Benennung Alkalimetalle zusammengefasst.

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Atomvolumen Atomgewicht Specif. Gewicht
Lithium . .	7.05	0.59	180°	bei heller Rothglut	11.9
Natrium . .	23.05	0.97	97.6°	ca. 742°	23.7
Kalium . .	39.1	0.865 (15°)	62.5°	ca. 667°	45.2
Rubidium .	85.4	1.52	38.5°	?	56.2
Caesium . .	133.0	1.88 (65°)	26–27°	?	70.7

In Bezug auf chemisches Verhalten bilden die Alkalimetalle den grössten Gegensatz zu den Halogenen: insbesondere sind Kalium, Rubidium und Caesium diejenigen Elemente von sehr hervortretendem elektropositiven und metallischen Charakter, welche diesen letzteren, auch in ihren Verbindungen, zum stärksten Ausdruck bringen. Wie die Halogene treten auch die Alkalimetalle in Folge ihrer grossen Verwandtschaft

zu anderen Körpern stets gebunden, in Form von Salzen auf. Sie oxydiren sich alsbald an der Luft und zerlegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Oxydhydraten. Diese letzteren, auch fixe (feuerbeständige) Alkalien genannt (Ammoniak: flüchtiges Alkali), besitzen die Eigenschaften starker Basen, sind in Wasser mit alkalischer Reaction leicht löslich und vereinigen sich mit den anorganischen und organischen Säuren zu gleichfalls wasserlöslichen Salzen. Die mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, gebildeten Salze reagiren in wässriger Lösung gleichfalls alkalisch. Die chemische Energie dieser Substanzen wächst zugleich mit dem Atomgewicht und Atomvolum, so dass Lithium und Natrium am wenigsten reactionsfähig sind (beispielsweise wird Natrium von trockenem Chlor oder Brom nicht angegriffen), während die drei folgenden Grundstoffe, namentlich das Caesium, mit der grössten Heftigkeit in sehr verschiedenartige chemische Processe eintreten. Hiermit in Zusammenhang steht auch der mit wachsendem Atomgewicht sinkende Schmelzpunkt, sowie die leichter erfolgende Verflüchtigung.

Der Stellung im periodischen System entsprechend, weisen Kalium, Rubidium und Caesium in ihrem Verhalten und in allen ihren Verbindungen die grösste Analogie auf. Sie zeigen fast nur graduelle Unterschiede, wie grössere oder geringere Löslichkeit der Salze u. s. w.; ihre sauren weinsauren Salze und Chlorplatinate lösen sich nur schwer in Wasser, während die Carbonate zerfliesslich sind. Rubidium und Caesium zeichnen sich vor dem weniger positiven Kalium aus durch die Fähigkeit, Salze mit nicht weniger wie 5 Halogenatomen zu bilden, z. B. RbCl_5 , CsBr_5 , CsJ_5 u. s. f.

Die Anfangsglieder der Gruppe, Lithium und Natrium, unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht von (Kalium — Rubidium — Caesium), weisen dagegen unter einander enge Beziehungen auf. Ihre Platindoppelsalze sind leicht löslich, dagegen ihre Carbonate durchaus luftbeständig. Das Lithium nimmt ausserdem eine Uebergangsstellung zwischen den Alkalimetallen und alkalischen Erdmetallen ein: während die Phosphate und Carbonate der Alkalimetalle sich leicht in Wasser lösen, sind die des Lithiums nur sehr schwer löslich, diejenigen der alkalischen Erdmetalle fast ganz unlöslich.

66. Kalium.

$K = 39.1.$

Wie die übrigen Alkalimetalle findet sich das freie Kalium in der Natur nicht, da es sich sofort mit Sauerstoff und den Halogenen vereinigt, dagegen trifft man es gebunden in grosser Verbreitung in den Silicaten, besonders im Feldspath (s. d.) und Glimmer (s. d.); durch Zersetzung derselben entsteht ein unlösliches basisches Thonerdesilicat, der Thon, während die Kalisalze ausgelaugt werden und in die Gewässer, sowie in den Ackerboden übergehen. Aus letzterem gelangen