



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Barium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, verhalten sich die Strontiumverbindungen ähnlich den Calciumverbindungen.

Die flüchtigen Strontiumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme carmoisinrot.

Flammenspektrum: Die Haloidverbindungen des Strontiums geben in der Flamme nach einigen Sekunden alle dasselbe Bandenspektrum. Außerdem geben die Halogenide, wenn man ihre Zersetzung verhindert (durch Zurückdrängen der Dissoziation mit Halogen) ihr spezifisches Spektrum. Sehr leicht erhält man im Orange die Banden 605·9 und 603·3 und im Violett die erste Linie der Hauptserie 460·8 des einfachen Linienspektrums.

Barium Ba. At.-Gew. = 137·4.

Ordnungszahl 56; Dichte 3·8, Atomvolum 36; Schmelzpunkt ca. 850° C, Wertigkeit 2; Normalpotential ca. — 2·8.

Vorkommen. Wie das Strontium, so findet sich das Barium fast überall, wo Calcium vorkommt, aber nur in kleiner Menge. Die wichtigsten Bariummineralien sind:

Witherit (BaCO_3), (rhombisch), isomorph dem Aragonit. Baryt oder Schwerspat (BaSO_4), rhombisch, isomorph dem Anhydrit. Ferner sei noch das wasserhaltige Bariumaluminumsilikat, der Harmotom (5SiO_2 , AlO_2Ba , $5\text{H}_2\text{O}$), genannt. Er kristallisiert monoklin und gehört zu den Zeolithen.

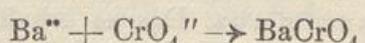
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak und Ammonkarbonat: wie bei Calcium und Strontium.

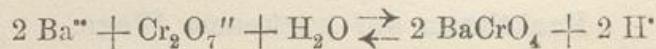
2. Ammonoxalat: wie bei Calcium und Strontium, nur ist das entstehende Bariumoxalat in Wasser viel leichter löslich (1 Teil in 2590 Teilen kalten Wassers); vollständig löst es sich in Essigsäure, beim Kochen.

3. Alkaliphosphate: wie bei Calcium.

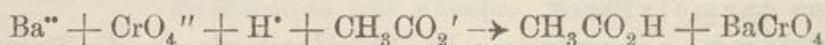
4. Alkalichromate erzeugen in neutralen Bariumsalzlösungen eine gelbe Fällung von Bariumchromat (Unterschied von Calcium und Strontium):



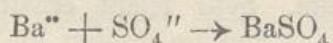
in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, in Mineralsäuren leicht löslich; daher kann die Fällung mit Alkalibichromaten nicht vollständig sein:



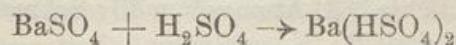
Durch Zusatz von Natriumacetat werden die gebildeten H-Ionen so weit neutralisiert, daß die Fällung quantitativ verläuft.



5. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt in den verdünntesten Lösungen eine Fällung von Bariumsulfat:



In Wasser ist der Niederschlag praktisch unlöslich (1 g löst sich in 436700 l Wasser), in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen löslich unter Bildung von Hydrosulfat:



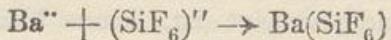
welches beim Verdünnen mit Wasser in Bariumsulfat und Schwefelsäure zerfällt. In kochender Salzsäure ist Bariumsulfat ein wenig löslich. Kocht man Bariumsulfat mit einer Lösung von Natriumkarbonat, so tritt nur teilweise Umsetzung ein, weil die Reaktion reversibel verläuft:



Um die Umsetzung quantitativ herbeizuführen, müßte man das Bariumsulfat wiederholt mit einer konzentrierten Sodalösung kochen und filtrieren, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Je konzentrierter die Sodalösung, desto vollständiger würde die Umsetzung erfolgen. Den höchsten Grad der Konzentration des Natriumkarbonats erreicht man durch Mischen des trockenen Bariumsulfats mit viel wasserfreier Soda und nachheriges Schmelzen.

Um Bariumsulfat in Lösung zu bringen, verfährt man daher wie folgt: Man mischt dasselbe mit der vierfachen Menge kalzinierten Soda und schmilzt in einem Platintiegel. Die Schmelze behandelt man mit wenig Wasser, kocht, bis der Schmelzkuchen vollständig zergangen ist, filtriert, wäscht mit Sodalösung, bis im Filtrat keine Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, und wäscht erst dann mit Wasser aus. Das so erhaltene BaCO_3 löst sich vollständig in Salzsäure auf. Wird die Schmelze mit viel Wasser ausgezogen, so wirkt das entstandene Natriumsulfat auf das Bariumkarbonat ein, unter Bildung von etwas Bariumsulfat. Der in Wasser unlösliche Rückstand löst sich alsdann nicht klar in Salzsäure.

6. Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen weißen, kristallinen Niederschlag von Kieselfluorbarium:



Zur völligen Abscheidung des Niederschlages ist längeres Stehen erforderlich. Das Kieselfluorbarium ist in Wasser und verdünnten Säuren schwer-, in Alkohol unlöslich.

7. Absoluter Alkohol löst weder das Chlorid noch das Nitrat; beide Salze sind nicht zerfließlich. 100 Teile 66%igen¹⁾ Alkohols lösen bei 18° 3·3 Teile des wasserhaltigen Chlorids ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

8. Konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure fallen aus Bariumlösungen Chlorid oder Nitrat. (Massenwirkung.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben die Bariumverbindungen keine stark leuchtende Masse, wie Calcium- und Strontiumverbindungen, weil das sich hiebei bildende Barium nur etwas zusammensintert und noch nicht in Oxyd übergeht, von dem das spezifische Leuchten erst zu erwarten ist.

Die flüchtigen Bariumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme gelbgrün. Das Sulfat ist nur in den heißesten Flammen etwas flüchtig, in den gewöhnlichen Gasflammen sieht man kaum eine Färbung. Um die Färbung zu erhalten, verwandelt man das Sulfat in Chlorid, indem man eine kleine Probe am Platindraht in dem oberen Reduktionsraum zu Sulfid reduziert, dieses mit Salzsäure befeuchtet (mittels eines Kapillarrohres) und dann in die Flamme bringt, wobei die charakteristische Flammenfärbung deutlich sichtbar wird.

Flammenspektrum. Ein reiches Bandenspektrum mit den intensivsten Banden im Grün. Erwähnt seien im Rot 649·9 $\mu\mu$; im Rotorange 614·1; im Grün 552·8 und im Blaugrün 487·0. Banden des Bariumchlorids sind 513·9 und 524·2. Daneben sieht man die erste Linie der Hauptserie 553·5 des einfachen Linienspektrums.

Trennung des Calciums, Strontiums und Bariums.

Im Gange der Analyse werden diese drei Metalle als Karbonate abgeschieden, sei es durch Fällung mit Ammonkarbonat, sei es durch Aufschließung der Sulfate mit Soda.

Man behandelt die Karbonate in einem kleinen Porzellantiegel mit verdünnter Salpetersäure (in konzentrierter Salpetersäure löst sich Bariumnitrat nicht), bis die Kohlensäureentwicklung auf-

¹⁾ Hier ist volumenzentiger Alkohol verstanden.