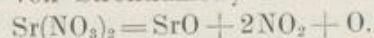


es sich in Zuckerlösungen, da es sich mit dem Zucker zu löslichen Saccharaten verbindet, die gut kristallisieren und zur Abscheidung des Zuckers aus der Zuckermelasse dienen. Durch Kohlensäure werden sie in Strontiumkarbonat und Zucker zerlegt.

**Strontiumsulfat,  $\text{SrSO}_4$ ,** kommt in der Natur in rhombischen Kristallen als Cölestin vor. Es ist in Wasser noch schwerer löslich als der Gips, bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 T. Strontiumsulfat in 7000 T. Wasser, es wird daher durch Schwefelsäure und Sulfate, auch durch Gipswasser, aus der Lösung der Strontiumsalze gefällt. Seine Löslichkeit steht zwischen der des Calciumsulfats und Bariumsulfats.

**Strontiumnitrat,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,** entsteht beim Auflösen des Karbonats in Salpetersäure. Es scheidet sich aus der warmen Lösung kristallwasserfrei in großen, regulären, farblosen Kristallen aus, die das käufliche Salz darstellen. Aus der kalten gesättigten Lösung kristallisiert es mit 4 Molekeln Kristallwasser. Es ist in Wasser leicht löslich, schmilzt oberhalb  $600^\circ$  und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur unter Hinterlassung von Strontiumoxyd:



Seine Löslichkeit wird durch Salpetersäure bedeutend vermindert (nach dem Gesetz der gleichjonigen Zusätze S. 152), aus der konzentrierten wässrigen Lösung wird es daher durch Salpetersäure gefällt. In Alkohol ist es sehr schwer löslich, was in der Analyse benutzt wird, um es von dem leichter löslichen Calciumnitrat zu trennen. Das Strontiumnitrat dient in der Feuerwerkerei zur Darstellung des Rotfeuers, das aus einer Mischung von trockenem Strontiumnitrat, gepulvertem Schwefel, Kaliumchlorat und Kohle besteht. Gefahrloser ist die Herstellung des Rotfeuers aus (9 T.) Strontiumnitrat und (2 T.) gepulvertem Schellack.<sup>1</sup>

**Strontiumkarbonat,  $\text{SrCO}_3$ ,** findet sich in der Natur als Strontianit, besonders bei Strontian in Schottland, woher das Element seinen Namen hat, und wird infolge seiner Schwerlöslichkeit aus allen Lösungen der Strontiumsalze durch Ammoniumkarbonat oder Soda gefällt:  $\text{SrCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Das analytische Verhalten des Strontiums gleicht in den meisten Reaktionen dem des Calciums. Zur Unterscheidung dient die Flammenfärbung, die Fällung des Strontiums durch Gipswasser, die allerdings erst allmählich eintritt, die größere Löslichkeit des Strontiumoxalats in Essigsäure und die Unlöslichkeit des Strontiumnitrats in Alkohol.

## Barium, Ba.

Atomgewicht 137,37.

Das Barium kommt in der Natur nur in Form seiner Verbindungen vor, von denen das Sulfat oder der Schwerspat,  $\text{BaSO}_4$ , und das Karbonat oder der Witherit,  $\text{BaCO}_3$ , die häufigsten sind.

Das metallische Barium hat sich auf demselben Wege, wie das Calcium und Strontium, durch Elektrolyse des Chlorids, noch nicht in reinem Zustande darstellen lassen. Man erhält es hingegen durch

<sup>1</sup> Genaue Anweisungen siehe in HAGERS Pharmazeutisch-technischem Manuale.

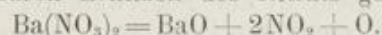


Erhitzen seines Amalgams, d. h. seiner Legierung mit Quecksilber, die bei der Elektrolyse der Lösung eines Bariumsalzes unter Verwendung von Quecksilber als Kathode entsteht. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Quecksilber und oberhalb 1100° destilliert das metallische Barium. Es ist gelb, hat das spezifische Gewicht 4, schmilzt unterhalb 1000°, oxydiert sich leicht an der Luft und wirkt lebhaft auf das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff.

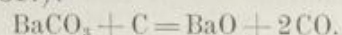
Die Verbindungen des Bariums sind denen des Calciums und Strontiums sehr ähnlich, es bildet, wie diese, nur eine Art von Ionen, das zweiwertige Ion  $Ba^{++}$ . Seine flüchtigen Verbindungen färben die Flamme grün, die löslichen Bariumsalze sind giftig.

**Bariumchlorid,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,** Barium chloratum, Chlorbarium, wird durch Auflösen des Bariumkarbonats oder -sulfids,  $BaS$ , in Salzsäure gewonnen und kristallisiert aus der Lösung mit zwei Molekeln Kristallwasser in farblosen, rhombischen Tafeln, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2,5, in der Siedehitze in 1,5 T. Wasser lösen. In absolutem Weingeist ist das Bariumchlorid, im Gegensatz zum Calcium- und Strontiumchlorid, unlöslich, was man zur Trennung des Bariums vom Strontium in der Analyse benutzt. Auch in starker Salzsäure ist es fast unlöslich, es dient in der Analyse als Reagens auf  $SO_4$ -Jonen. Medizinische Anwendung findet das Bariumchlorid nicht mehr, es wirkt innerlich genommen als starkes Gift und erzeugt Erbrechen, Kolik und Krämpfe.

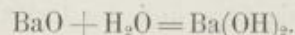
**Bariumoxyd,  $BaO$ , und Bariumhydroxyd,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ .** Das Bariumoxyd wird durch Erhitzen des Nitrats gewonnen:



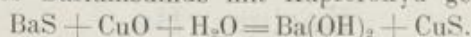
Durch Erhitzen des Karbonats, wie das Calciumoxyd, kann es technisch nicht gewonnen werden, da bei den praktisch leicht erreichbaren Temperaturen die Zersetzung nur langsam vor sich geht, wohl aber gelingt diese Methode bei Gegenwart von Kohlepulver, offenbar weil hierbei das entstehende Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd reduziert, sein Partialdruck dadurch vermindert und die Dissoziation des Karbonats erleichtert wird (S. 317):



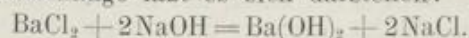
Bariumoxyd bildet ein weißes Pulver, das sich energisch mit Wasser verbindet und daher ein sehr wirksames Trockenmittel darstellt. Es bildet sich hierbei unter starker Wärmeentwicklung Bariumhydroxyd:



In der Technik wird das Bariumhydroxyd meistens durch Kochen einer Lösung des Bariumsulfids mit Kupferoxyd gewonnen:



Auch durch Zersetzung einer heißen gesättigten Lösung von Bariumchlorid durch Natronlauge läßt es sich darstellen:

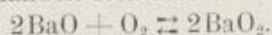


Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Bariumhydroxyd mit 8 Molekeln Kristallwasser in großen farblosen Prismen aus. Seine wässrige Lösung, das Barytwasser, reagiert stark alkalisch, das Bariumhydroxyd ist also weitgehend dissoziiert in  $Ba$ -Jonen und Hydroxyljonen. Seine Löslichkeit ist bedeutend größer als die des



Calciumhydroxyds, es löst sich in 20 T. kaltem und in 3 T. siedendem Wasser, in Alkohol ist es nicht löslich, so daß es aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt wird. Barytwasser ist ein sehr empfindliches Reagens auf Kohlensäure, an der Luft trübt es sich bald unter Abscheidung von Bariumkarbonat. Ein Barytwasser von bestimmtem Gehalt ( $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytlösung) dient auch zu maßanalytischen Bestimmungen, da es vor der Kalilauge den Vorzug besitzt, das Glas nicht anzugreifen und stets frei von Kohlensäure zu sein, da das Bariumkarbonat als unlöslicher Niederschlag zu Boden sinkt. Bei starkem Erhitzen verliert die Verbindung  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ihr Kristallwasser, geht aber auch bei Rotglut noch nicht in Bariumoxyd über.

**Bariumperoxyd,  $\text{BaO}_2$ ,** oder Bariumsuperoxyd. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Sauerstoff auf Bariumoxyd bei höherer Temperatur. Die günstigste Temperatur ist  $500^\circ$ , bei stärkerem Erhitzen findet wieder Spaltung des Peroxyds in Bariumoxyd und Sauerstoff statt, es handelt sich also um die umkehrbare Reaktion:

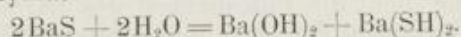


Die Verhältnisse sind hier ganz dieselben, wie bei der Dissoziation des Calciumkarbonats in Calciumoxyd und Kohlendioxyd (S. 317). Die Bildung und der Zerfall des Bariumperoxyds dienen zur Gewinnung des Sauerstoffs aus der Luft (S. 46). Das Bariumperoxyd ist ein weißes Pulver, das sich mit Wasser unter geringer Wärmeentwicklung zu dem Hydrat  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  verbindet. In Wasser ist es nur wenig löslich, mit verdünnten Säuren liefert es Wasserstoffperoxyd, zu dessen Darstellung es dient (S. 70).

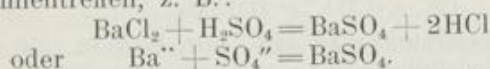
**Bariumsulfid,  $\text{BaS}$ ,** Schwefelbarium, wird durch Reduktion des Sulfats beim Erhitzen mit Kohle gewonnen:



Es bildet eine grauweiße, körnige Masse, die, ebenso wie das Calciumsulfid, die Eigenschaft besitzt, nach vorangegangener Belichtung im Dunkeln zu leuchten. In Wasser löst es sich zu Bariumhydroxyd und Bariumsulfhydrat:



**Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ ,** schwefelsaures Barium, kommt in großen Mengen in der Natur als Schwerspat vor. Diese Verbindung hat durch ihr hohes Gewicht dem Element seinen Namen gegeben (barýs, schwer). Sie ist in Wasser und in verdünnten Säuren praktisch unlöslich, die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 1:400000, das Salz fällt daher aus allen Lösungen aus, in denen Bariumjonen und Sulfatjonen zusammentreffen, z. B.:

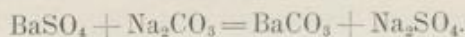


Diese Reaktion dient daher zum Nachweis sowohl der Schwefelsäure, als auch des Bariums, die beide auch zur quantitativen Bestimmung in Bariumsulfat übergeführt werden.

Der natürliche Schwerspat bildet rhombische Kristalle vom spezifischen Gewicht 4,5, das gefällte Bariumsulfat ist ein sehr feines, schweres Pulver, das durch Glühen nicht verändert wird. In konzentrierter Schwefelsäure ist es ziemlich löslich, doch fällt es beim



Verdünnen mit Wasser wieder aus. Beim Zusammenschmelzen mit einem reichlichen Überschuß von Alkalikarbonat wird es in Karbonat umgewandelt, wovon man in der analytischen Praxis Gebrauch macht, um es in säurelösliche Form überzuführen:

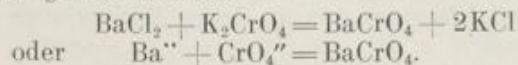


Das Bariumsulfat dient unter dem Namen Pergamentweiß oder Blanc fixe als weiße Farbe, der natürliche Schwerspat ist auch das Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten andern Bariumverbindungen. Hierzu muß er erst in eine in Säuren lösliche Verbindung übergeführt werden, man reduziert ihn daher durch Glühen mit Kohle zu Bariumsulfid, das in verdünnten Säuren löslich ist.

**Bariumnitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,** wird durch Auflösen von Bariumkarbonat oder Bariumsulfid in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der Lösung oder durch Umsetzung von Bariumchlorid und Natriumnitrat beim Zusammengießen ihrer heiß gesättigten Lösungen in glänzenden, nicht hygroskopischen Kristallen erhalten. Es löst sich in 12 T. kaltem Wasser, in Alkohol ist es unlöslich, auch in starker Salpetersäure löst es sich fast nicht, so daß es aus der konzentrierten Lösung nicht nur des Bariumnitrats, sondern auch der andern Bariumsalze durch Salpetersäure gefällt wird. Das Bariumnitrat dient als Reagens auf Sulfatjonen und zur Herstellung von Grünfeuer (z. B. 1 T. Bariumnitrat und 5 T. Schellack).<sup>1</sup>

**Bariumkarbonat,  $\text{BaCO}_3$ ,** findet sich als das Mineral Witherit und wird aus den Lösungen der Bariumsalze durch Ammoniumkarbonat oder Natriumkarbonat als in Wasser unlöslicher weißer Niederschlag gefällt. Leichter löst es sich in kohlensäurehaltigem Wasser (S. 325). Im Gegensatz zum Calciumkarbonat zerfällt es erst bei Weißglut in Bariumoxyd und Kohlendioxyd. Der Witherit dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Bariumsalze.

**Analytisches.** Charakteristisch für Bariumverbindungen ist die Grünfärbung der Flamme, im Spektrum tritt besonders eine Reihe grüner Linien hervor. Ammoniumkarbonat und Natriumphosphat rufen analoge Fällungen hervor, wie bei den Calcium- und Strontiumsalzen, zur Unterscheidung dient die Unlöslichkeit des Bariumsulfats, die zur Folge hat, daß Bariumsalzlösungen auch durch Gipswasser sofort getrübt werden. Aus essigsaurer Lösung wird das Barium durch Ammoniumoxalat nicht gefällt (Unterschied vom Calcium), hingegen fällt Kaliumchromat aus essigsaurer Lösung gelbes, kristallinisches Bariumchromat, während Calcium und Strontium aus essigsaurer Lösung nicht gefällt werden:



Auch Kieselfluorwasserstoffsäure fällt nur Barium, es entsteht ein durchscheinender, kristallinischer, in verdünnten Säuren schwer löslicher Niederschlag von Bariumsilikofluorid,  $\text{BaSiF}_6$ .

#### Übersicht über die Calciumgruppe.

Die Atomgewichte der drei Elemente dieser Gruppe steigen in der Reihenfolge Calcium (40,09) — Strontium (87,62) — Barium

<sup>1</sup> Vgl. HAGERS Pharmazeutisch-technisches Manuale.



(137,37). In derselben Reihenfolge ändern sich viele ihrer Eigenschaften, z. B. ihre spezifischen Gewichte. Die Löslichkeit der Sulfate und Chromate nimmt vom Calcium über das Strontium zum Barium ab, während die der Hydroxyde, Chloride, Nitrate und Oxalate in derselben Reihenfolge steigt. Das Strontium steht also in allen Eigenschaften zwischen den beiden andern Elementen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über diese Verhältnisse:

	Atomgewicht	Spez. Gew.	Löslichkeit des Hydroxyds	Löslichkeit des Sulfats
Calcium	40,9	1,52	1 : 700	1 : 400
Strontium	87,62	2,5	1 : 50	1 : 7000
Barium	137,37	4	1 : 20	1 : 400000

Die Hydroxyde sind starke Basen, und zwar ist die basische Natur, wie bei den Alkalimetallen, bei dem Element mit dem höchsten Atomgewicht am meisten ausgeprägt. Die Spaltung des Hydroxyds in Oxyd und Wasser und ebenso die des Karbonats in Oxyd und Kohlendioxyd ist am leichtesten beim Calcium, am schwierigsten beim Barium. Viele gleich zusammengesetzte Salze der drei Elemente sind isomorph, so die drei natürlich vorkommenden Sulfate Anhydrit, Cölestin und Schwerspat und die Karbonate Aragonit, Strontianit und Witherit.

## Radium, Ra.

Atomgewicht 226,4.

Dem Barium steht in seinen chemischen Eigenschaften das Radium sehr nahe, das nur in äußerst geringer Menge vorkommt, aber durch seine physikalischen Eigenschaften, die sogenannte Radioaktivität, seit seiner im Jahre 1898 erfolgten Entdeckung das größte Interesse erweckt hat. Nachdem BECQUEREL erkannt hatte, daß die Uranverbindungen Strahlen aussenden, die den Röntgenstrahlen ähnliche Eigenschaften besitzen, also durch undurchsichtige Gegenstände hindurch auf die photographische Platte zu wirken und Gase elektrisch leitend zu machen vermögen, gelang es dem Ehepaar CURIE, aus den Uransalzen ein neues Element, das Radium, zu isolieren, dem die Aussendung der neuen Strahlen zuzuschreiben ist. Das Radium ist bisher nur als Begleiter des Urans aufgefunden worden, die Erscheinung der Radioaktivität aber ist sehr verbreitet, und es ist sehr wahrscheinlich, daß es spurenweise überall in der Erdrinde vorkommt. Zur Gewinnung des Radiums, das bisher höchstens in Mengen von einigen Dezigrammen zu wissenschaftlichen Untersuchungen zur Verfügung stand, dient die in Joachimsthal in Böhmen vorkommende Pechblende, die schon seit langer Zeit auf Uransalze verarbeitet wird. Die Pechblende besteht im wesentlichen aus Uranoxyd,  $U_3O_8$ , enthält aber auch noch viele andere Mineralien. Das Radium wird nebst dem stets vorhandenen Barium als unlösliches Sulfat abgeschieden, die Sulfate werden in Bromide übergeführt und das Radiumbromid wird durch fraktionierte Kristallisation vom Bariumbromid getrennt. Eine Tonne Pechblende liefert etwa 0,01—0,02 g Radiumbromid. Unter der Annahme, daß dem Radiumchlorid die Formel  $RaCl_2$  zukommt, wurde aus seinem Gehalt an Chlor das Atomgewicht des Radiums zu 226,4 bestimmt. Radiumsalze färben die Flamme des Bunsen-