

# Über die quantitative Bestimmung und Trennung des Bariums vom Strontium

Von  
Rudolf Leo

Aus den Laboratorien für allgemeine, analytische und physikalische Chemie  
der deutschen Technischen Hochschule in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1922)

Die quantitative Trennung des Bariums vom Strontium begegnet, wie bekannt, namentlich wenn eines der beiden Metalle neben großen Mengen des anderen vorhanden ist, nicht unerheblichen Schwierigkeiten.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß die beiden Erdalkalimetalle in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften einander sehr nahe stehen und bei der Ausfällung des einen Elementes in Gegenwart des anderen sehr häufig die Erscheinung des Mitreißens eintritt, beziehungsweise die Bildung isomorpher Mischungen der Verbindungen beider Metalle mit ein und demselben Säurerest.

Unter den Verfahren, die beiden Elemente genau zu trennen, gibt es nur zwei, welche richtige Resultate ergeben, einmal die Chromatmethode<sup>1</sup> und die von Fresenius<sup>2</sup> verbesserte, sogenannte kombinierte Silikofluoridmethode.

Die letztere ist, was die Bestimmung des Bariums anbetrifft, ungemein umständlich, gestattet jedoch eine einfache Bestimmung des Strontiums aus den Filtraten.

Die Chromatmethode war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und ist auf einen hohen Grad von Genauigkeit gelangt, so daß sie in der analytischen Praxis am häufigsten angewandt wird.

Der Hauptgrund, daß die Trennung mit  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  trotz ihrer Genauigkeit so wenig in Benützung steht, ist darin zu suchen,

---

<sup>1</sup> Fresenius, Z. f. anal. Chem., 29 (1890), p. 426; L. Robin. C. r., 137 (1903), p. 258.

<sup>2</sup> Fresenius, Z. f. anal. Chem., 29 (1890), p. 151.

daß der Aufschluß des Bariumsulfatniederschlages sich äußerst zeitraubend gestaltet. In Anlehnung an die Versuche von Fresenius wurde die Trennung des Bariums vom Strontium durch Fällung als  $\text{BaSiF}_6$  nochmals untersucht, jedoch an Stelle der freien Kieselfluorwasserstoffsäure ihre leichtlösliche Ammonverbindung herangezogen. Unter Anwendung dieses Salzes und eines einfachen wässerigen Aufschlusses wurde ein neues Verfahren zur Trennung der beiden Elemente gefunden.

Im Laufe der Untersuchungen wurde eine vollständig neue, auf dem Löslichkeitsunterschiede des Ba und des Strontiumthiosulfats beruhende Methode auf die Möglichkeit, dieselben zu trennen, eingehend geprüft.

## Die Bariumsilikofluoridmethode.

### A. Die Herstellung und Reinigung des Ammonsilikofluorids.

Das Ammonsilikofluorid wurde nach Berzelius<sup>1</sup> durch Erhitzen von stöchiometrisch berechneten Mengen von reinem Ammonchlorid und Natriumsilikofluorid in einer Quarzschale hergestellt, zwecks Reinigung zweimal sublimiert, in Wasser gelöst, von Kieselsäure, welche durch thermische Dissoziation beim Sublimieren entsteht, durch Filtration getrennt, in einer Platinschale eingeeengt, auskrystallisiert, abgenutscht und nochmals umkrystallisiert.

Die qualitative Prüfung des erhaltenen Produktes ergab eine geringe Spur von Chlor, vollständige Abwesenheit von Natrium und Kieselsäure.

### B. Löslichkeitsverhältnisse des Bariums und des Strontiumsilikofluorids.

Die Löslichkeiten dieser beiden Verbindungen wurde bereits von Fresenius<sup>2</sup> einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Zufolge der Anwendung des Kieselfluorammon an Stelle der entsprechenden freien Säure mußte die Löslichkeit des Ba, beziehungsweise des  $\text{SrSiF}_6$  in Mischungen von Wasser, Salzsäure und überschüssigem Ammonsilikofluorid und Alkohol bestimmt werden.

Das Bariumsilikofluorid wurde durch Fällung einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung mit einem geringen Überschuß von Ammonsilikofluorid bei Siedehitze hergestellt, abfiltriert, zuerst mit warmen, dann mit kaltem Wasser vollkommen Cl-frei gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das  $\text{SrSiF}_6$  wurde durch Fällung einer  $\text{SrCl}_2$ -Lösung mit Ammonsilikofluorid gewonnen, das doppelte Volumen Alkohol hinzugefügt, mit einem Gemisch von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Wasser gewaschen und hierauf getrocknet.

<sup>1</sup> Gmelin-Friedheim, Handbuch der anorgan. Chem., III, 1. A., p. 189.

<sup>2</sup> Fresenius, l. c.

Das möglichst fein zerriebene Barium, beziehungsweise Strontiumsilikofluorid wurde in das Lösungsmittel eingetragen, welches sich in einem vorher mit strömenden Wasserdampf behandelten Jenaerkolben befand. Die durch einen mechanisch betriebenen Glasrührer gut durchgemischte Flüssigkeit wurde nach Ablauf von 2 bis 2 $\frac{1}{2}$  Stunden, um die Sättigung zu vollenden, nochmals mit fein zerriebenem Material versetzt.

Ein Teil der Lösung wurde rasch abfiltriert, die ersten Anteile der Flüssigkeit verworfen, das Filtrat gewogen und hierauf in einer Platinschale unter Zusatz von Schwefelsäure und etwas HF eingedampft. Um Spuren von Alkalien, die aus den Glasgefäßen stammen, zu entfernen, wurde das BaSO<sub>4</sub> mit etwas Wasser aufgenommen und auf ein kleines Filter gebracht, gewaschen, letzteres in der Platinschale verascht und gewogen.

Nach einer weiteren halben Stunde wurde nochmals eine weitere Probe entnommen und in oben angeführter Weise weiter behandelt, um sicher zu sein, daß das Lösungsgleichgewicht erreicht wurde.

Bei der Löslichkeitsbestimmung des Strontiumsilikofluorids wurden die Filtrate nach dem Vertreiben des Alkohols in einer Platinschale direkt mit Schwefelsäure und Flußsäure eingedampft, da Spuren von Alkalien bei den großen Auswägen nicht sonderlich ins Gewicht fielen. Die nachfolgenden Versuche (Tab. II) zeigen, daß das BaSiF<sub>6</sub> in schwach salzsaurer Lösung bei einem Überschuß von Ammonsilikofluorid bedeutend schwerer löslich ist als unter Anwendung eines Überschusses von Kieselfluorwasserstoffsäure (Tab. I).

Das Strontiumsilikofluorid löst sich (Tab. IV) in einem Gemisch von 1 Teil Alkohol, 3 Teilen Wasser, Salzsäure und überschüssigem Ammonsilikofluorid ziemlich leicht auf, immerhin in etwas geringerer Menge als unter Anwendung eines Überschusses von Kieselfluorwasserstoffsäure (Tab. III).

Tabelle I.  
Löslichkeit der BaSiF<sub>6</sub> nach Fresenius.<sup>1</sup>

Lösungsmittel	Temperatur	Löslichkeit
H <sub>2</sub> O .....	Zimmertemp.	1 : 3802
97·09 H <sub>2</sub> O + 1·250 <sub>0</sub> HCl + 1·66 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> .....	14·5°	1 : 3247
3 Teile H <sub>2</sub> O + 1 Teil C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH .....	15·0°	1 : 16914
25 Teile C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 73 Teile H <sub>2</sub> O + + 0·9 Teile HCl + 1·1 Teile H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (3·70 <sub>0</sub> ) ..	18·0°	1 : 70679

<sup>1</sup> Fresenius, l. c.

Tabelle II.

Löslichkeit des  $\text{BaSiF}_6$  in Mischungen von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Temp.	Lösungsmittel	Lösung	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSiF}_6$	Löslichkeit
18·5°	500 $\text{H}_2\text{O}$ + 30 $\text{cm}^3 \frac{n}{1} \text{HCl}$ + 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	205·8 g	0·0225 g	0·0270 g	1:7634
18·5°		182·7	0·0203	0·0243	1:7511
18·5°	270 $\text{H}_2\text{O}$ + 15 $\text{cm}^3 \frac{n}{1} \text{HCl}$ + 2·5 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + + 95 $\text{cm}^3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	211·4	0·0015	0·0018	1:117600
18·5°		240·0	0·0016	0·0019	1:125200

Tabelle III.

Löslichkeit des  $\text{SrSiF}_6$  nach Fresenius.<sup>1</sup>

Lösungsmittel	Temperatur	Löslichkeit
$\text{H}_2\text{O}$ .....	15°	1:31·06
1 Teil $\text{H}_2\text{O}$ + 1 Teil $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .....	15°	1:1529
3 Teile $\text{H}_2\text{O}$ + 1 Teil $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .....	15°	1:147·4
25 Teile $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 74·1 Teile $\text{H}_2\text{O}$ + + 0·9 Teile $\text{HCl}$ + 1·1 Teil $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .....	15°	1:82·97

Tabelle IV.

Löslichkeiten des  $\text{SrSiF}_6$  in Gemischen von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Temp.	Lösungsmittel	Lösung	$\text{SrSO}_4$	$\text{SrSiF}_6$	Löslichkeit
18·5°	135 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ + + 9 $\text{cm}^3 \frac{n}{1} \text{HCl}$ + 1·5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ + 48 $\text{cm}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	70·25 g	0·5931 g	0·7424 g	1:94·63
18·5°		82·39	0·7013	0·8778	1:93·86

### C. Die Fällung des Bariums aus neutraler und schwach saurer Lösung.

Der Gehalt der zu fällenden  $\text{BaCl}_2$ -Lösungen wurde einerseits durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure aus schwach salzsaurer Lösung bei Siedehitze, andererseits durch Eindampfen mit Schwefelsäure bestimmt.

<sup>1</sup> Fresenius, l. c.

Bei der Fällung des Bariums als  $\text{BaSiF}_6$  aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung fiel der Niederschlag in der Kälte in äußerst feiner, bei Siedehitze dagegen in grobkristallinischer, leicht filtrierbarer Form nieder.

Weiters wurden Bariumlösungen mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, teils in der Kälte, teils bei Siedehitze unter Umrühren einmal mit einem geringen, ein anderesmal mit einem bedeutenden Überschuß von Ammonsilikofluorid gefällt. Nach zirka einer halben Stunde wurde tropfenweise Alkohol (ein Drittel des ursprünglichen Volumens) hinzugefügt, die überstehende Flüssigkeit nach 2 Stunden durch einen bei  $180^\circ$  getrockneten Gooschtiigel gegossen, der Niederschlag mit einer Waschflüssigkeit, welche aus 1 Teil Wasser und 1 Teil Alkohol bestand, gewaschen, zuerst bei  $110^\circ$ , dann bei  $170$  bis  $180^\circ$  bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die Fällung des Bariums aus schwach essigsaurer Lösung in der Kälte als auch bei Siedehitze ergab in 10 Versuchen zirka  $0.1$  bis  $0.5\%$  zu hohe Resultate, welche, wie später gezeigt werden wird, auf geringe Mengen von eingeschlossenem Wasser zurückzuführen sind.

#### D. Versuche, das $\text{BaSiF}_6$ durch Glühen in $\text{BaF}_2$ zu verwandeln.

Die Gooschtiigel mit den bei  $180^\circ$  getrockneten  $\text{BaSiF}_6$ -Niederschlägen wurden in einem elektrischen Tiegelofen während 2 Stunden auf zirka  $800$  bis  $900^\circ$  erhitzt. So wurde, um einen Versuch herauszugreifen, bei  $0.1642\text{ g}$  angewendeten Barium  $0.2310\text{ g}$   $\text{BaF}_2$ , beziehungsweise  $0.1809\text{ g}$  Ba, das ist  $16.7\text{ mg}$  zu viel, gefunden. Das Bariumsilikofluorid kann demnach nicht durch Glühen in  $\text{BaF}_2$  verwandelt und als solches bestimmt werden.

Um den Wassergehalt in dem bei  $180^\circ$  getrockneten  $\text{BaSiF}_6$  (Abschnitt C) nachzuweisen, wurde weiters versucht, das letztere in  $\text{BaSO}_4$  zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wurde es durch ein Papierfilter filtriert, getrocknet vom Filter gekratzt, letzteres getrennt verascht, mit dem Niederschlag vereinigt und in einer Platinschale mit Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht, geglüht und gewogen. Von 11 durchgeführten Versuchen, welche ungefähr gleich ausfielen, sei einer angeführt, bei welchem  $0.1642\text{ g}$  Ba angewendet,  $0.2787\text{ g}$   $\text{BaSO}_4$ , d. i.  $0.1640\text{ g}$  Ba, mithin  $0.2\text{ mg}$  Ba zu wenig, gefunden wurde. Die bei der direkten Bestimmung des Bariums als  $\text{BaSiF}_6$  gefundenen zu hohen Resultate sind daher auf einen geringen Wassergehalt zurückzuführen, den auch Fresenius<sup>1</sup> in den bei  $100^\circ$  getrockneten  $\text{BaSiF}_6$  nachgewiesen hat.

<sup>1</sup> Fresenius, l. c.

### E. Trennung des Bariums in vom Strontium neutraler und in schwach essigsaurer Lösung.

Vor der Fällung des Bariums in Gegenwart des Strontiums in neutraler und in schwach essigsaurer Lösung wurde das qualitative Verhalten einer mit Ammonsilikofluorid versetzten Strontiumchloridlösung untersucht. Hierbei zeigte sich beim Erwärmen eine intensive Trübung der Lösung, welche auch von Berzelius<sup>1</sup> und von Marignac<sup>1</sup> wahrgenommen wurde. Ersterer schreibt die Trübung der Bildung eines basischen Salzes, letzterer der von  $\text{SrF}_2$  zu. Von einer Untersuchung dieser Substanz mußte wegen der geringen Menge, die sich dabei abscheidet, Abstand genommen werden. Beim Ansäuern tritt die oberwähnte Erscheinung nicht ein.

Nachstehend wurden gemischte, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzte Barium- und Strontiumlösungen, einmal mit einem knappen, ein andresmal mit einem bedeutenden Überschuß von Ammonsilikofluorid versetzt, das Bariumsilikofluorid ausgerührt und nach vollständigem Erkalten mit einem Drittel Volumen Alkohol versetzt. Nach 2 Stunden wurde die überstehende Flüssigkeit durch ein Papierfilter gegossen, der Niederschlag mit Alkohol 1:1, welcher mit Ammonsilikofluorid gesättigt war, 3 bis 4mal dekantiert, das Bariumsilikofluorid auf das Filter gebracht und mit etwa 25 bis 60  $\text{cm}^3$  Waschflüssigkeit gewaschen. Der Niederschlag wurde bei 110° getrocknet, in bereits beschriebener Weise in das Sulfat übergeführt und gewogen.

Tabelle V.

#### Trennung des Ba vom Sr in schwach essigsaurer Lösung.

Art der Fällung	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 1:10	Reakt. Vol.	Wasch- flüssigkeit	Sr angew.	Ba angew.	BaSO <sub>4</sub>	Ba gef.	Fehler
	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	g	g	g	g	mg
kalt	5	50	35	0·2576	0·0821	0·1504	0·0885	+ 6·4
kalt	8	50	35	0·2576	0·0821	0·1509	0·0888	+ 6·7
heiß	6	50	40	0·2576	0·0821	0·1565	0·0921	+10·0
heiß	8	75	35	0·2576	0·1642	0·2965	0·1745	+10·3
kalt	10	75	35	0·1144	0·2897	0·5132	0·3020	+12·3
heiß	10	75	35	0·1144	0·2897	0·5181	0·3049	+15·2

<sup>1</sup> Gmelin-Friedheim, Handbuch d. anorgan. Chem., III, 1. A., p. 241.

Die Niederschläge (Tab. V) wurden mit K-Na-Karbonat aufgeschlossen gelöst, das Bariumcarbonat abfiltriert, mit Ammoniakwasser ausgewaschen, in wenig Salzsäure gelöst und spektroskopiert.

Sämtliche Niederschläge enthielten große Mengen von Strontium.

Die Beleganalysen beweisen, daß eine quantitative Trennung des Bariums vom Strontium in schwach essigsaurer Lösung durch Fällen mit Ammonsilikofluorid nicht möglich ist.

Tabelle VI.

## Trennung des Ba vom Sr in stark essigsaurer Lösung.

Art der Fällung	Eisessig	Vol.	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 1:10	Wash- flüssigkeit	$\text{BaSO}_4$	Sr angew.	Ba angew.	Ba gef.	Fehler
	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	g	g	g	g	mg
kalt	7	50	6	30	0.1390	—	0.0821	0.0818	— 0.3
heiß	7	50	6	35	0.1434	0.2576	0.0821	0.0844	+ 2.3
kalt	7	50	8	35	0.1427	0.2576	0.2821	0.0840	+ 1.9
kalt	30	75	10	50	0.4920	—	0.2897	0.2895	— 0.2
heiß	30	75	10	50	0.4974	0.1144	0.2897	0.2927	+ 3.0
kalt	30	75	10	60	0.4970	0.1144	0.2897	0.2925	+ 2.8

Tabelle VII.

## Trennung des Ba vom Sr in schwach salzsaurer Lösung.

Art der Fällung	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 1:10	$\text{cm}^3 \frac{n}{1} \text{HCl}$	Vol.	Wash- flüssigkeit	$\text{BaSO}_4$	Sr angew.	Ba angew.	Ba gef.	Fehler
	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	g	g	g	g	mg
kalt	6	1	50	30	0.1392	—	0.0821	0.0819	— 0.2
heiß	6	1	50	30	0.1463	0.2576	0.0821	0.0861	+ 4.0
kalt	6	1	50	30	0.1450	0.2576	0.0821	0.0853	+ 3.2
kalt	9.5	4	75	55	0.4999	—	0.2944	0.2937	— 0.7
kalt	10.0	3	75	55	0.4971	0.1144	0.2897	0.2925	+ 2.8
kalt	10.0	5	75	55	0.4960	0.1144	0.2897	0.2919	+ 2.2

Steigender Ammonsilikofluorid-Zusatz bewirkt ein vermehrtes Mitfallen von Strontium. Die Fällung bei Siedehitze ist von

günstigen Einfluß auf die Beschaffenheit des Niederschlages, bewirkt jedoch ein erhöhtes Mitreißen von Strontium.

Aus dem qualitativen Verhalten einer Strontiumlösung beim Erwärmen mit Ammonsilikofluorid, respektive Bildung einer Trübung, welche beim Zusatz einer Säure verschwindet, wurde geschlossen, daß man durch erhöhten Säurezusatz dem Mitfallen des Strontiums Einhalt tun könnte. Es wurden daher weitere Versuche in dieser Richtung angestellt.

Das Barium kann demnach nicht, wie aus vorstehenden Zusammenstellungen (Tab. VI und VII) ersichtlich ist, durch einmalige Fällung frei von Strontium erhalten werden, denn auch bei Gegenwart von viel Essigsäure oder von Salzsäure findet Mitreißen von Strontium statt. Steigender Gehalt an Ammonsilikofluorid begünstigt das Mitfallen des Strontiums, erhöhte H-Ionenkonzentration wirkt dieser Erscheinung entgegen.

Die erhaltenen Bariumwerte sind um zirka 2 bis 5% zu hoch.

#### **F. Versuche, das $\text{BaSiF}_6$ durch Auswaschen mit Wasser oder verdünnten Säuren strontiumfrei zu erhalten.**

Analog der sogenannten Auswaschmethode von Fresenius wurde durch einmalige Fällung in der Kälte mit einem Überschuß von Ammonsilikofluorid in schwach salzsaurer Lösung erhaltene  $\text{BaSiF}_6$  zuerst mit 50% mit Ammonsilikofluorid gesättigtem Alkohol dekantiert, hierauf mit kaltem Wasser oder mit 2% Essigsäure bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das wässrige Filtrat wurde in einer Platinschale (Glasgefäße würden durch die  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  angegriffen) konzentriert und nach Zusatz einer geringen Menge Ammonsilikofluorid mit einem Drittel Alkohol versetzt, absetzen gelassen, der Niederschlag auf einen kleinen Filter gesammelt, mit 50% Alkohol gewaschen, in bekannter Weise ins Sulfat übergeführt und gewogen.

Die ersterhaltenen, durch Waschen mit kaltem Wasser oder mit 2% Essigsäure chlorfrei gewonnenen Niederschläge erwiesen sich bei spektroskopischer Untersuchung als strontiumfrei, dagegen ließ sich heißgefälltes  $\text{BaSiF}_6$  auch durch Waschen mit großen Mengen kalten Wassers vom Strontium nicht befreien.

Der zweite aus den wässrigen Filtraten abgeschiedene geringe  $\text{BaSiF}_6$ -Niederschlag wurde mit dem ersterhaltenen vereinigt und erwies sich in allen Fällen strontiumhaltig.

#### **G. Versuche, das Bariumsilikofluorid durch Behandlung mit wässrigen Lösungen von Alkalicarbonaten aufzuschließen.**

Bariumsilikofluorid ist bekanntlich in Mineralsäuren in geringen Mengen löslich, was jedoch keinesfalls hinreicht, eine nochmalige Fällung des Bariums möglich zu machen.

Tabelle VIII.

Versuche, das  $\text{BaSiF}_6$  durch Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder verdünnten Säuren Sr frei zu erhalten.

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 1:10	$n/1$ HCl	Vol.	Alkoholische Wäsch- flüssigkeit	Mit kaltem $\text{H}_2\text{O}$ ge- waschen	$\text{BaSO}_4$	Sr angew.	Ba angew.	Ba gef.	Fehler
$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	g	g	g	g	mg
7	3	50	25	80	0·1439	0·2576	0·0821	0·0847	2·6
7	4	50	25	80	0·1434	0·2576	0·0821	0·0844	2·3
8	3	50	30	120	0·1434	0·2576	0·0821	0·0844	2·3 *
10	4	50	30	120	0·1439	0·2576	0·0821	0·0847	2·6 *
7	5	60	25	120	0·4959	0·1144	0·2897	0·2918	2·1 *
9	4	60	25	120	0·4960	0·1144	0·2897	0·2919	2·2

Bei den mit \* bezeichneten Versuchen wurden 20% Essigsäure zum Auswaschen des  $\text{BaSiF}_6$  genommen.

Die Umwandlung des Bariumsilikofluorids in das in Salzsäure lösliche Fluorid durch andauerndes Glühen erfolgt, wie bereits untersucht wurde, nur unvollständig.

Es lag jedoch der Gedanke nahe, analog der Umwandlung von Bleisulfat in das Bleicarbonat durch Behandlung mit Natriumcarbonat, das Bariumsilikofluorid in wässriger Lösung aufzuschließen.

Alkalicarbonate und Ammoncarbonat wirken auf Barium, beziehungsweise Strontiumsilikofluorid bereits in der Kälte, schneller beim Erwärmen derart ein, daß sich die Carbonate der beiden Metalle, Alkali(Ammon)fluorid und Kieselsäure bilden.

Es wurde zunächst untersucht, ob die Verwandlung von Barium und von Strontiumsilikofluorid vollständig erfolge, da in diesem Falle nach erfolgtem Lösen des  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{CO}_3$  in Säure eine nochmalige Fällung des Ba möglich wäre.

Es wurden zu diesem Zwecke zirka 1 g  $\text{BaSiF}_6$  in einer Platinschale mit einem Überschuß von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , beziehungsweise mit Ammoncarbonat und Ammoniak versetzt. Schon nach kurzem Stehen in der Kälte konnte man ein flockiges Gerinnen, das heißt die Umwandlung des Silikofluorids konstatieren. Noch rascher trat die Erscheinung beim Erwärmen ein.

Nach 10 Minuten lang wählender Behandlung am Wasserbad wurden die Carbonate abfiltriert, mit Ammoniakwasser ausgewaschen, vom Filter gespült und in Essigsäure gelöst. Die übrigbleibende Kieselsäure wurde abfiltriert, mit verdünntem Alkohol

gewaschen, getrocknet, in einem Platintiegel verascht, mit Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht, geglüht und gewogen. Die Kieselsäure verflüchtete sich hierbei restlos, mithin hatte die 10 Minuten lang währende Einwirkung genügt, um das Ba, beziehungsweise  $\text{SrSiF}_6$  vollständig in das Carbonat zu verwandeln.

Der Zusatz von Ammoniak zur Umsetzung erwies sich als sehr günstig in Bezug auf die krystallinische Beschaffenheit der Carbonate, weiters wurde dadurch die Bildung von Bicarbonat und die Hydrolyse des  $\text{BaCO}_3$  sicher vermieden.

Auch der Zusatz von Natronlauge bewirkte beim wässerigen Aufschluß des  $\text{BaSiF}_6$  eine raschere Umwandlung, zudem wurde die ansonsten ausfallende Kieselsäure als Natriumsilikat in Lösung erhalten.

Beim Lösen des Bariumcarbonats in Säure konnte keine Ausscheidung von Kieselsäure auch nach Aufkochen und Abkühlen bemerkt werden. Es bestand immerhin die Möglichkeit, daß geringe Mengen von Kieselsäure in kolloider Lösung vorhanden seien und beim nochmaligen Fällen des Bariums als Silikofluorid und Bestimmung als solches, absorbiert würden.

Die günstigen Resultate bei der Umwandlung der Silikofluoride des Bariums und des Strontiums wurden einmal dazu verwendet, um den bei der Auswaschmethode aus den wässerigen Filtraten gefällten  $\text{BaSiF}_6$ -Niederschlag in  $\text{BaCO}_3$  zu verwandeln, nach Lösen in Salzsäure noch einmal zu fällen und von mitgerissenem Strontium zu befreien.

Weiters wurden Versuche angestellt, das durch einmalige Fällung mit Ammonsilikofluorid und einem Drittel Volumen Alkohol erhaltene  $\text{BaSiF}_6$  aufzuschließen und nochmals unter den gleichen Bedingungen auszuscheiden.

### H. Verbesserung der Auswaschmethode.

Die Lösungen von Ba und Strontiumchlorid wurden mit einigen Kubikzentimetern  $\frac{n}{1}$  HCl angesäuert, in der Kälte mit überschüssigem Ammonsilikofluorid versetzt, einige Minuten gerührt, der Niederschlag zirka eine halbe Stunde absitzen gelassen, hierauf ein Drittel Volumen Alkohol hinzugefügt, mindestens 2 Stunden stehen gelassen, die überstehende Flüssigkeit durch einen bei  $110^\circ$  getrockneten Gooschtiegel filtriert, mit Ammonsilikofluorid gesättigtem Alkohol 3 bis 4mal dekantiert und das alkoholische Filtrat beiseite gestellt. Das Auswaschen wurde mit zirka 80 bis 120  $\text{cm}^3$  kaltem Wasser fortgesetzt, das Filtrat in einer Platinschale auf etwa 20  $\text{cm}^3$  eingedampft, einige Tropfen  $\frac{n}{1}$  Salzsäure und Ammonsilikofluorid hinzugefügt, nach dem Abkühlen mit einem Drittel Volumen Alkohol versetzt und das ausgeschiedene  $\text{BaSiF}_6$  nach 2 Stunden abfiltriert.

Der Niederschlag wurde in die Platinschale zurückgespült, mit einem Überschuß von 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 5% NaOH-Lösung

versetzt, mit einem Platinspatel gerührt, 10 Minuten am Wasserbade stehen gelassen, die Carbonate auf ein kleines Papierfilter gegossen und mit  $\text{NH}_3$ -haltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag am Filter wurde in einem möglichst geringen Überschuß von Salzsäure gelöst, das Filter ausgewaschen und das Filtrat mit einem aus der Menge des letzteren berechneten 1 bis  $1\frac{1}{2}$ -fachen Überschuß von Ammonsilikofluorid versetzt, ein Drittel Volumen Alkohol hinzugefügt. Nach Ablauf von 2 Stunden wurde das erhaltene Bariumsilikofluorid in einem Gooschtiegel gebracht, mit verdünnten Alkohol gewaschen, bei  $180^\circ$  getrocknet und gewogen.

Als Grundlage zur Berechnung der Menge des Ammonsilikofluorids wurde die von Fresenius ermittelte Löslichkeit des  $\text{BaSiF}_6$ , welche bei Zimmertemperatur für  $100 \text{ cm}^3$  Wasser etwa  $26 \text{ mg}$  beträgt, genommen. Tatsächlich zeigt ein vorgenommener Versuch eine  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  geringere Löslichkeit des Niederschlages beim Waschen mit kaltem Wasser, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, daß das Lösungsgleichgewicht nicht erreicht wurde.

Die Analysen, in besprochener Weise durchgeführt, ergaben folgende Werte:

Tabelle IX.

$\text{BaSiF}_6$	Sr angew.	Ba angew.	Ba gef.	Fehler
0·5910 g	0·1144 g	0·2897 g	0·2903 g	0·6 mg
0·5902	0·1144	0·2897	0·2899	0·2
0·1678	0·2576	0·0821	0·0824	0·3
0·1682	0·2576	0·0821	0·0826	0·5

Die  $\text{BaSiF}_6$ -Niederschläge wurden mit Salzsäure befeuchtet und spektroskopiert, wobei sie sich frei von Strontium zeigten.

Da die erhaltenen Zahlenwerte jedoch durchwegs zu hoch waren (0·2 bis 0·6 $\%$ ), so lag die Vermutung nahe, daß das  $\text{BaSiF}_6$  außer kleinen Mengen von Wasser noch  $\text{SiO}_2$  adsorbiert enthielt.

Tabelle X.

$\text{BaSO}_4$	Sr angew.	Ba angew.	Ba gef.	Fehler
0·4986 g	0·1144 g	0·2944 g	0·2934 g	— 1·0 mg
0·4989	0·1144	0·2944	0·2935	— 0·9
0·1032	0·2576	0·06103	0·06073	— 0·3
0·1029	0·2576	0·06103	0·06056	— 0·5

Es wurden daher eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei an Stelle des Gooschtiegels Papierfilter verwendet und die darauf befindlichen Niederschläge durch Abrauchen mit  $H_2SO_4$  und HF in Sulfat übergeführt wurden.

Die nach der verbesserten Auswaschmethode erhaltenen Zahlenwerte sind um zirka 0·3 bis 0·8% zu niedrig.

Die  $BaSiF_6$ -Niederschläge enthielten bei spektroskopischer Untersuchung keine nachweisbaren Mengen von Strontium. Die bei der Bestimmung des Ba als  $BaSiF_6$  im Gooschtiegel nach der Auswaschmethode erhaltenen hohen Resultate sind auf einen Gehalt an Wasser und adsorbierter Kieselsäure zurückzuführen. Aus diesem Grunde ist die Umwandlung des  $BaSiF_6$  in das Sulfat durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure der Bestimmung im Gooschtiegel vorzuziehen.

### Zweimalige Fällung des Bariums als $BaSiF_6$ .

Da durch die vorhergehenden Versuche der Beweis erbracht wurde, daß die Umwandlung des  $BaSiF_6$  durch Ammoncarbonat und Ammoniak quantitativ erfolgt, wurde dieses Verhalten dazu verwendet, das bei einmaliger Fällung erhaltene, daher Sr-hältige  $BaSiF_6$  aufzuschließen, in HCl zu lösen und nochmals unter den gleichen Bedingungen zu fällen.

Tabelle XI.

#### Doppelte Fällung des Bariums aus schwach salzsaurer Lösung.

BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	Ba angew.	Ba gef.	Sr angew.	Sr gef.	Anmerkung
g	g	g	g	g	g	
0·1041	1·0802	0·06103	0·06126	0·5152	0·5153	} durch Füllen mit $H_2SO_4$ u. $C_2H_5OH$ bestimmt
0·1033	0·5414	0·06103	0·06079	0·2576	0·2583	
0·1031	0·5417	0·06103	0·06067	0·2576	0·2584	
0·1032	0·2720	0·06103	0·06073	0·1288	0·1297	
0·4990	0·2416	0·2944	0·2937	0·1144	0·1152	} durch Füllen bestimmt
0·4991	0·2414	0·2944	0·2937	0·1144	0·1151	
0·9985	0·1212	0·5888	0·5876	0·0572	0·0578	
0·9989	0·1215	0·5888	0·5878	0·0572	0·0580	

Da diese Methode bei dem geringsten Aufwand an Zeit die besten Resultate ergab, so sei ihre Durchführung nochmals wiederholt. 50 bis 70  $cm^3$  der Lösung von Ba und Sr-Chlorid mit einem

Gehalt von 0·3 bis 0·5 g Ba+Sr werden mit 6 bis 10  $cm^3$   $\frac{n}{l}$  HCl pro 100  $cm^3$  Flüssigkeit und mit einem gering bemessenen Überschuß einer Lösung von Ammonsilikofluorid (1:10) in der Kälte versetzt.

Der Überschuß an Ammonsilikofluorid wird unter der Annahme, das Gemenge bestünde nur aus Ba, mit 10 bis 50% der stöchiometrisch berechneten Menge bemessen. Nachdem die Hauptmenge des Niederschlages ausgefallen ist, wird nach zirka 30 Minuten ein Drittel des Volumens Alkohol hinzugefügt, 2 bis 3 Stunden stehen gelassen und hierauf durch ein Papierfilter filtriert und das  $BaSiF_6$  2 bis 3mal mit  $(NH_4)_2SiF_6$  gesättigtem 50% Waschalkohol dekantiert. Der am Filter und im Becherglas befindliche Niederschlag wird hierauf in eine Platinschale gespült und das  $BaSiF_6$  mit überschüssiger  $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung und  $NH_3$  versetzt, am Wasserbade erwärmt, mit einem Platinspatel umgerührt, bis das entstandene  $BaCO_3$  eine grobkörnige Beschaffenheit erlangt hat und das Ganze vollkommen erkalten gelassen.

Das noch Sr-hältige  $BaCO_3$  wird durch ein zweites Papierfilter filtriert, mit  $NH_3$ -Wasser ausgewaschen und der Niederschlag in ein Becherglas zurückgespült. Die dem Filter anhaftenden Reste von  $BaCO_3$  werden mit wenig warmer verdünnter HCl gelöst und in das darunter befindliche Becherglas zu der Hauptmenge des  $BaCO_3$  fließen gelassen, das Filter mit Wasser ausgewaschen und die Fällung des Ba, wie vorhin angegeben, unter denselben Bedingungen wiederholt.

Das zweimal gefällte  $BaSiF_6$  wird wieder auf das erste Filter gebracht, mit Waschalkohol reingewaschen, hierauf bei 100 bis 110° getrocknet, vom Filter getrennt verascht, mit  $H_2SO_4$  und HF abgeraucht und gewogen. Die Bestimmung des Sr aus den Filtraten als Carbonat durch Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  und  $NH_3$  ist wegen der Anwesenheit des  $(NH_4)_2SiF_6$  nicht möglich, weil letzteres in alkalischer Lösung in  $SiO_2$  und  $NH_4F$  zerfällt. Das Sr kann aus den alkoholischen Filtraten einerseits nach weiterem Zusatz von Alkohol als Sulfat gefällt, andererseits, da die Filtrate nur Ammonsalze enthalten, nach dem Vertreiben des Alkohols, durch Eindampfen mit  $H_2SO_4$  bestimmt werden.

Sämtliche in letzterem Falle verwendeten Reagentien müssen vollkommen rein sein und nach Abrauchen mit  $H_2SO_4$  und HF keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Die Bestimmungen ergeben befriedigende Resultate, welche für das Ba um 0·2 bis 0·5% vom Sollwert abweichen (Tab. XI).

Die Bestimmung des Sr gibt sowohl beim Eindampfen in der Platinschale als auch beim Fällen mit  $H_2SO_4$  gleich brauchbare Resultate (100·2 bis 100·9%). Sämtliche  $SrSO_4$ -Niederschläge enthalten bei der spektroskopischen Untersuchung geringe Mengen Ba, welche infolge der allerdings sehr unbedeutenden Löslichkeit des  $BaSiF_6$  in verdünntem Alkohol in die Sr-hältigen Filtrate gelangen.

## Die Thiosulfatmethode.

Anschließend an die Untersuchungen über die Trennung des Bariums vom Strontium mit Hilfe von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  wurde der Versuch unternommen, die beiden Erdalkalimetalle unter Heranziehung des Löslichkeitsunterschiedes ihrer Thiosulfate zu trennen.

Die leichte Löslichkeit des  $\text{SrS}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup> gegenüber der Schwerlöslichkeit des entsprechenden Bariumsalzes ist schon seit langem bekannt.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Trennung von schwefeliger und Thioschwefelsäure bestimmten Windaus und Autenrieth<sup>2</sup> und A.<sup>3</sup> die Löslichkeitsverhältnisse der Ba- und Sr-Verbindungen der beiden obgenannten Säuren. Sie fanden für die Löslichkeit des  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ , daß sich 1 Teil desselben bei 18° in 480 Teilen  $\text{H}_2\text{O}$  löse, das  $\text{SrS}_2\text{O}_3$ , 1 Teil in 3 Teilen Wasser.

Es war daher naheliegend, den Löslichkeitsunterschied der Thiosulfate zur Trennung der beiden Metalle heranzuziehen, jedoch mußte auf jedem Fall die immerhin bedeutende Löslichkeit des  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  beachtet und herabgemindert werden. Im Laufe der Untersuchungen erwies sich hierzu der Zusatz von Aceton besonders geeignet.

Das verwendete Aceton wurde durch fraktionierte Destillation eines käuflichen, wasserklaren Produktes gewonnen und die zwischen 56 bis 57° übergehenden Anteile aufgefangen.

Da, wie bereits erwähnt, nur Löslichkeitsbestimmungen des Ba und  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  vorlagen, mußten solche in Aceton-Wassergemischen, bei Gegenwart von einem geringen und einem großen Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vorgenommen werden.

Von einer Überprüfung der Löslichkeit des  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  in Wasser wurde, da sie verhältnismäßig sehr groß ist, Abstand genommen.

### A. Präparative Darstellung von Ba und $\text{SrS}_2\text{O}_3$ .

Das  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  wurde nach der Methode von Mutnianski<sup>1</sup> hergestellt. Es wurden stöchiometrisch berechnete Mengen von reinstem  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in der 20fachen Menge Wasser gelöst, zusammengegossen und das Ausfallen des sich langsam abscheidenden Niederschlages durch Rühren beschleunigt. Nach etwa 6 Stunden wurde das feine Krystallmehl abgenutscht, zuerst mit wenig warmen, hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, auf Filtrierpapier ausgebreitet und an der Luft trocknen gelassen. Die spektroskopische Untersuchung des Präparates ergab nur eine äußerst

<sup>1</sup> Rose Finkener, Handb. d. anal. Chem., 6. A., I. B., p. 198.

<sup>2</sup> Windaus u. Autenrieth, Z. f. anal. Chem., 37 (1898), p. 295.

<sup>3</sup> L. Furminieux, Meinecke, Lehrbuch d. anal. Chem., II. B., A., 1904, p. 431. (1 Teil  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  — 452 Teile  $\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher Temperatur).

geringe Mengen von Natrium. Weiter wurde es auf einen eventuellen Gehalt an mitgerissenem  $\text{BaCl}_2$  derart geprüft, das zirka 1 g desselben mit wenig  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch zirka 10 Minuten gekocht, hierauf mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert, nochmals aufgeköcht und mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt wurde. Es trat hierbei nicht die geringste Spur einer Fällung oder Trübung ein.

Die Herstellung und Prüfung des  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  geschah auf ähnliche Art wie oben beim Bariumsalz angegeben, nur mit dem Unterschied, daß zum Ausfällen und Waschen den Flüssigkeiten das doppelte Volumen Alkohol zugegeben wurde.

### B. Löslichkeitsverhältnisse von Ba und $\text{SrS}_2\text{O}_3$ in $\text{H}_2\text{O}$ , Gemischen von $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Die Durchführung der Löslichkeitsbestimmungen erfolgte in gleicher Weise, wie sie beim  $\text{BaSiF}_6$  im ersten Teil der Arbeit angegeben wurde. Die Kolben, in welchen das Auflösen geschah, erhielten wegen der Flüchtigkeit des Acetons Verschlüsse, bestehend aus Wattapfropfen, ferner wurde das Filtrieren möglichst rasch und mit bedeckten Trichtern vorgenommen.

Bei der Bestimmung des Ba in den Filtraten wurden letztere durch Erwärmen vom Aceton befreit, mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert, das Filter in der Platinschale, in welcher das Eindampfen geschah, verascht und der Aschengehalt abgezogen.

Das Sr wurde aus den Filtraten mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gefällt, in  $\text{HCl}$  gelöst und durch Eindampfen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{SrSO}_4$  bestimmt.

Aus den nachstehenden tabellarischen Zusammenstellungen ist zu entnehmen, daß die von Autenrieth und Windaus gemachten Angaben über die Löslichkeit des  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  in Wasser besser zutreffen als jene von Furminieux.

Tabelle I.

#### Löslichkeit des Bariumthiosulfats in Wasser.

Temperatur	Lösung	$\text{BaSO}_4$	$\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aus dem $\text{BaSO}_4$ berechnet	Löslichkeit
18·5°	117·6 g $\text{H}_2\text{O}$	0·2290 g	0·2488 g	1 : 480·4
18·5	87·00 g $\text{H}_2\text{O}$	0·1699	0·1816	1 : 479·1
			Mittelwert.....	1 : 479·8

<sup>1</sup> Mutnianski, Z. f. anal. Chem., 36 (1892), p. 220.

Tabelle II.

Lösungsmittel:  $250 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \cdot 2 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ .

Temperatur	Lösung	BaSO <sub>4</sub>	BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus dem BaSO <sub>4</sub> berechnet	Löslichkeit
18·5°	72·03 g	0·0931 g	0·0995 g	1 : 723·8
18·5	65·71	0·0842	0·0900	1 : 730·2
			Mittelwert.....	1 : 727·0

Tabelle III.

Lösungsmittel:  $200 \text{ g H}_2\text{O} + 20 \text{ g Natriumthiosulfat kryst.}$ 

Temperatur	Menge der Lösung	BaSO <sub>4</sub>	BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus dem BaSO <sub>4</sub> berechnet	Löslichkeit
18·5°	97·61 g	0·1354 g	0·1448 g	1 : 674·5
18·5	88·23	0·1219	0·1303	1 : 677·2
			Mittelwert.....	1 : 675·9

Tabelle IV.

Lösungsmittel:  $1 \text{ Volumen Wasser} + 1 \text{ Volumen Aceton}$ .

Temperatur	Menge des Lösungsmittels	BaSO <sub>4</sub>	BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus dem BaSO <sub>4</sub> berechnet	Löslichkeit
18·5°	166·10 g	0·0049 g	0·0052 g	1 : 31·700
18·5	129·90	0·0039	0·0042	1 : 31·200
			Mittelwert.....	1 : 31·450

Die Löslichkeit des BaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Wasser wird durch Zusatz von NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vermindert, jedoch tritt bei Anwendung einer größerer Menge von NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine geringere Abnahme der Löslichkeit vielleicht infolge der Bildung eines Doppelsalzes ein.

Tabelle V.

Löslichkeit des  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  in 1 Teil  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 Teil  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .

Temperatur	Menge der Lösung	$\text{SrSO}_4$	$\text{SrS}_2\text{O}_3$ aus dem $\text{SrSO}_4$ berechnet	Löslichkeit
18·5°	189·7 g	0·6201 g	0·6743 g	1 : 281·3
18·5°	188·2	0·6137	0·6674	1 : 282·0
			Mittelwert.....	1 : 281·7

C. Versuche über die Fällung von Barium als  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ .

Lösungen von reinem  $\text{BaCl}_2$  wurden einmal mit einem knappen, ein andresmal mit einem großen Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  versetzt, gerührt und nach dem Absitzen des  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  mit dem gleichen Volumen Aceton tropfenweise versetzt, wobei das restliche  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  in weißen, seidenglänzenden Krystallplättchen ausfällt.

Nach zirka 6 Stunden wurde die klare Flüssigkeit durch ein Filter gegossen, der Niederschlag mit einem Gemisch von 1 Teil  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 Teil  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  und 2%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  2 bis 3mal dekantiert und weiter mit möglichst geringen Portionen Waschflüssigkeit ausgewaschen.

Der Niederschlag wurde vom Filter gespült, anhaftende Reste in wenig verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst, das Filtrat zur Hauptmenge des Niederschlages fließen gelassen und das Volumen auf 150  $\text{cm}^3$  gebracht. Die Lösung wurde hierauf zum Sieden erhitzt und mit kochend heißer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt, das  $\text{BaSO}_4$  filtriert, getrocknet, verascht, mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht und gewogen. Weiters wurde versucht, das  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  durch Glühen in  $\text{BaSO}_4$  zu verwandeln, wobei ersteres jedoch in ein Gemenge von  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_3$  und  $\text{BaS}$  zerfällt.

Nach erfolgtem Abrauchen mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  wurde das  $\text{BaSO}_4$  geglüht und gewogen.

Die Niederschläge waren durchschnittlich um 4 bis 5 mg im Gewicht zu hoch und enthielten bedeutende Mengen von Natrium. Aus diesem Grunde wurde das  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  nochmals gelöst und als  $\text{BaSO}_4$  ausgefällt.

Aus der Tab. VI ist ersichtlich, daß die Fällung des Bariums nur aus konzentrierten Lösungen quantitativ erfolgt. Mit Hinblick auf die merkbare Löslichkeit des Niederschlages muß öfters mit möglichst geringen Flüssigkeitsmengen ausgewaschen werden. Für das Barium erhält man 99·5 bis 99·9% des Sollwertes.

Tabelle VI.

## Fällung des Bariums als Bariumthiosulfat und Bestimmung als Bariumsulfat.

Vol.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $1 \text{ cm}^3, 0.225 \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	Wasch- flüssigkeit	$\text{BaSO}_4$	Ba angew.	Ba gef.	Fehler
$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{g}$	$\text{g}$	$\text{g}$	$\text{mg}$
20	4	24	0.5002	0.2944	0.2943	— 0.1
30	4	50	0.4996	0.2944	0.2940	— 0.4
75	4	80	0.4956	0.2944	0.2917	— 2.7
20	6	25	0.5002	0.2944	0.2943	— 0.1
30	6	35	0.5000	0.2944	0.2942	— 0.2
15	0.75	20	0.1025	0.06103	0.06032	— 0.7
20	1.0	20	0.1030	0.06103	0.06062	— 0.4
25	2.0	25	0.1032	0.06103	0.06073	— 0.3
50	2.0	50	0.1018	0.06103	0.05991	— 1.1

Bei der spektroskopischen Untersuchung enthielten die Niederschläge nur unbedeutende Mengen von Natrium. Ferner wurden zwei Versuche unter Anwendung von Alkohol an Stelle des Acetons vorgenommen, und zwar gleichlaufend mit den Versuchen 1 und 5 der Tab. VI.

Tabelle VII.

$\text{BaSO}_4$	Ba angew.	Ba gef.	Fehler
0.4980 $\text{g}$	0.2944 $\text{g}$	0.2931 $\text{g}$	— 1.3 $\text{mg}$
0.4983	0.2944	0.2932	— 1.2
0.4987	0.2944	0.2935	— 0.9
0.4985	0.2944	0.2934	— 1.0

Die Bestimmung des Ba als  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  unter Zusatz von Alkohol ergibt nicht so günstige Werte wie sie bei der Anwendung von Aceton erhalten werden.

D. Die einmalige Trennung des Ba vom Sr als  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ .

Bei den nachstehenden Versuchen wurde das Ba aus einem Gemisch der Chloride beider Metalle in gleicher Art wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durch einen Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  unter

Zusatz des gleichen Volumen Aceton gefällt, gelöst und als  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  nochmals abgeschieden und bestimmt (Tab. VIII).

Die Niederschläge wurden mit Natrium-Kaliumcarbonat abgeschlossen und waren bei spektroskopischer Prüfung Sr-hältig, insbesondere bei jenen Versuchen, bei welchen eine geringe Menge Ba von viel Sr getrennt wurde.

Die einmalige Trennung der beiden Metalle mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ergibt also keine brauchbaren Resultate.

### E. Versuche, das Ba vom Sr durch doppelte Fällung zu trennen.

Die Versuche wurden mit einem knapp gewählten Überschuss von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  unter Zusatz des gleichen Volumens Aceton durchgeführt. Das  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  wurde 2- bis 3mal mit wenig acetonhaltiger Waschflüssigkeit dekantiert, in wenig HCl gelöst, durch Eindampfen von überschüssiger Säure befreit und der Rückstand mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  (15 bis 20  $\text{cm}^3$ ) aufgenommen. Die Fällung wurde in gleicher Art wie oben wiederholt, das  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  in HCl gelöst, auf 150 bis 200  $\text{cm}^3$  verdünnt und bei Siedehitze mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt. Die vereinigten acetonhaltigen Filtrate wurden durch Erwärmen am Wasserbade vom Aceton befreit, stark ammoniakalisch gemacht und das Sr als  $\text{SrCO}_3$  gefällt, in HCl gelöst, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft, geföhlt und gewogen.

Weiter wurden einige Filtrate auf 50 bis 60  $\text{cm}^3$  verdünnt und das in demselben befindliche Sr mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und Alkohol als  $\text{SrSO}_4$  gefällt und bestimmt.

Tabelle VIII.

### Einmalige Trennung des Ba vom Sr als $\text{BaS}_2\text{O}_3$ .

Vol.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wasch- flüssigkeit	Sr angew.	$\text{BaSO}_4$ gef.	Ba angew.	Ba gef.	Fehler
$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	g	g	g	g	mg
50	4	30	0·1144	0·5000	0·2944	0·2942	— 0·2
20	4	18	0·1144	0·5052	0·2944	0·2973	2·9
25	3	20	0·0548	0·5024	0·2944	0·2957	1·3
20	3	20	0·0548	0·5031	0·2944	0·2961	1·7
20	2·6	18	0·02576	0·1060	0·06103	0·06238	1·4
50	5·0	18	0·5152	0·1043	0·06103	0·06138	0·4
50	4·5	25	0·5152	0·0443	0·02440	0·02607	1·7
50	4·5	25	0·5152	0·0442	0·02440	0·02595	1·6

Tabelle IX.

Doppelte Trennung des Ba vom Sr als  $BaS_2O_3$ .

Vol.	$Na_2S_2O_3$	Wasch- flüssigkeit	$BaSO_4$	$SrSO_4$	Ba angew.	Ba gef.	Fehler	Sr angew.	Sr gef.	Fehler
$cm^3$	$cm^3$	$cm^3$	g	g	g	g	mg	g	g	mg
50	5.5	33	1.0003	0.0966	0.5888	0.5887	— 0.1	0.04576	0.04608	0.3
50	5.5	35	1.0001	0.0968	0.5888	0.5885	— 0.3	0.04576	0.04618 <sup>1</sup>	0.4
30	3.5	30	0.4987	0.2413	0.2944	0.2935	— 0.9	0.1144	0.1151	0.7
30	4.0	25	0.5003	0.2413	0.2944	0.2944	0.0	0.1144	0.1151	0.7
30	4.5	25	0.4991	0.2419	0.2944	0.2937	— 0.7	0.1144	0.1154	1.0
25	3.0	30	0.1034	0.5416	0.06103	0.06085	— 0.2	0.2576	0.2584 <sup>1</sup>	0.8
20	3.5	35	0.1031	0.5398	0.06103	0.06067	— 0.4	0.2576	0.2575	— 0.1
25	3.0	35	0.1024	0.5405	0.06103	0.06026	— 0.8	0.2576	0.2579	0.3
25	2.5	30	0.0392	0.5411	0.02440	0.02307	— 1.3	0.2576	0.2581	0.5
25	2.5	35	0.0391	0.5414	0.02440	0.02301	— 1.4	0.2576	0.2583 <sup>1</sup>	0.7

<sup>1</sup> Das Sr wurde mit  $H_2SO_4$  und  $C_2H_5OH$  bestimmt.

Die Niederschläge Nr. 1 bis 5 waren bei spektroskopischer Untersuchung frei von Sr, dagegen enthielten die übrigen nachweisbare Mengen dieses Elementes.

Die Zahlenwerte sind im Falle, daß viel Ba von wenig Sr zu trennen ist, recht befriedigend, bei den Versuchen 1 bis 5 betragen sie für das Ba zirka 99.7%, dagegen sind sie bei den übrigen Versuchen viel zu niedrig. Außerdem enthalten die Ba-Niederschläge, wenn viel Sr von wenig Ba zu trennen ist, bedeutende Mengen von Sr, so daß die wahren Ba-Werte noch niedriger sein dürften.

Die vorerwähnten Versuche zeigen, daß dieser Trennungsmethode keine allgemeine Anwendbarkeit zukommt, immerhin kann sie in besonderen Fällen, wenn z. B. viel Ba von wenig Sr zu trennen ist, mit Vorteil angewendet werden. Überwiegt die Menge des Ba, so wird die Lösung der Chloride, welche pro 20  $cm^3$  etwa 0.3 g Ba+Sr enthält, mit einem knappen Überschuß von  $Na_2S_2O_3$  versetzt, das Ausfallen des  $BaS_2O_3$  durch Rühren beschleunigt, hierauf mit dem gleichen Volumen Aceton gemischt und zirka 6 Stunden stehen gelassen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird durch ein Filter gegossen, 2 bis 3mal mit einer möglichst gering gewählten Menge Waschflüssigkeit (1 Teil  $H_2O$  + 1 Teil  $CH_3COCH_3$  + 2%  $Na_2S_2O_3$ ) dekantiert, gut ablaufen gelassen,

der Niederschlag vom Filter gespült, in wenig HCl gelöst und, um die überschüssige Säure zu vertreiben, am Wasserbad eingedampft. Nach dem Vertreiben der Säure wird der trockene Rückstand in zirka 20  $cm^3$   $H_2O$  gelöst und die Fällung als  $BaS_2O_3$  nochmals wiederholt. Letzteres wird hierauf mit 20 bis 25  $cm^3$  Waschflüssigkeit gewaschen, in verdünnter HCl gelöst, das Volumen auf 150 bis 200  $cm^3$  gebracht, die Lösung zum Sieden erhitzt, mit verdünnter  $H_2SO_4$  tropfenweise gefällt, das  $BaSO_4$  abfiltriert, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die vereinigten acetonhaltigen Filtrate werden durch Erwärmen am Wasserbad vom Aceton befreit, das Sr entweder als Carbonat abgeschieden und in  $SrSO_4$  übergeführt oder mit  $H_2SO_4$  nach Zusatz von Alkohol als  $SrSO_4$  gefällt.

### Zusammenfassung.

Die vorstehenden Versuche ergeben folgende Resultate:

Die Löslichkeit des  $BaSiF_6$  wird durch Anwendung des Ammonsalzes an Stelle der freien Kieselfluorwasserstoffsäure bedeutend vermindert, so daß die Ausfällung des Bariums quantitativ verläuft.

Das bei 180° bis zum konstanten Gewicht getrocknete  $BaSiF_6$  ergibt 0·2 bis 0·3% zu hohe Resultate, welche auf einen Gehalt an Wasser zurückzuführen sind.

Ausglühen des  $BaSiF_6$  im elektrischen Tiegelofen während 2 bis 3 Stunden führt dasselbe nur unvollständig in  $BaF_2$  über.

Beim Fällen des Ba in Gegenwart von Sr mit einem Überschuß von  $(NH_4)_2SiF_6$  in neutraler oder essigsaurer Lösung tritt stets Mitfallen von Sr ein. Dieser Erscheinung kann durch Vermehrung der  $H^+$ -Ionenkonzentration, d. h. durch Zusatz von Salzsäure entgegengewirkt werden.

Heiß gefälltes  $BaSiF_6$  enthält bedeutend mehr Sr als in der Kälte gefälltes und kann durch Auswaschen mit kaltem Wasser oder verdünnter Essigsäure nicht rein erhalten werden.

Die Umwandlung der Silikofluoride des Ba und des Sr durch Behandlung mit einem Überschuß von Ammoncarbonat und Ammoniak geht beim Erwärmen innerhalb 10 Minuten vollständig vor sich und kann vorteilhaft zur doppelten Trennung des Ba vom Sr benutzt werden.

Zur Trennung des Ba vom Sr wird die S. 578 bis 579 geschilderte allgemein anwendbare Methode vorgeschlagen, welche die gleichen Resultate ergibt wie die Chromatmethode.

Die Überprüfung der Löslichkeit des  $BaS_2O_3$  in Wasser stimmt mit den Angaben von Windaus und Authenrieth besser überein als mit der Messung von Furminieux.

Ein geringer Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bewirkt eine bedeutende Abnahme der Löslichkeit des  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ , welche bei einem erhöhten Gehalt an dem Fällungsmittel vielleicht unter Bildung eines Komplexes zurückgeht. Das einmal gefällte  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  enthält bedeutende Mengen von mitgerissenen Na-Salzen, so daß das Ba nur nach vorangegangenem Lösen in HCl durch Fällen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt werden kann.

Bei der doppelten Fällung des Ba als  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  sind die Zahlenwerte, wenn viel Ba von wenig Sr zu trennen ist, sehr befriedigend, im umgekehrten Falle sind sie minder brauchbar, da das  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  dann stets Sr einschließt.

Die Bestimmung des Sr kann aus den Filtraten durch Fällung als Carbonat und Überführung in das Sulfat als auch durch Fällung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alkohol vorgenommen werden.

Zum Schlusse erfülle ich eine angenehme Pflicht, meinem hochgeehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Karl Frenzel für sein Interesse und seine wohlwollende Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---