

schweflige Säure nach einigen Stunden durch gelindes Erhitzen entfernt, durch Schwefelwasserstoff Arsen ausgefällt, dieses filtrirt, getrocknet, vom Filter in ein Becherglas gethan, anhaftendes Schwefelarsen vom Filter durch eine Lösung von kohlensaurem Natrium gelöst, die Lösung zum Niederschlag ins Becherglas gethan, durch Salzsäure und chlorsaures Kalium das Schwefelarsen unter schwachem Erwärmen in Arsensäure übergeführt, diese als arseniaumsalz Ammonium-Magnesium bestimmt, filtrirt, das Eisenoxydul im Filtrat durch Salpetersäure höher oxydirt, mittelst kohlensauren und essigsauren Natriums von Kobalt und Nickel getrennt und diese durch salpetrigsaures Natrium geschieden. Auch kann man letztere Metalle elektrolytisch bestimmen. Bei Anwesenheit von Antimon fügt man zur Fällung des Arsens durch Magnesiumsalz Weinsäure zur Flüssigkeit, macht das Filtrat von der Arsenfällung sauer und schlägt das Antimon durch Schwefelwasserstoff nieder.

Gediegen Arsen mit einem Antimongehalt. Man erhitzt die Verbindung in einer Kugelröhre im Kohlenäurestrom, wobei Arsen verflüchtigt wird und Antimon zurückbleibt. Bei zu starker Hitze wird auch etwas Antimon verflüchtigt. Die Schwefelmetalle beider

lassen sich durch concentrirte Salzsäure oder kohlensaures Ammonium trennen. Erstere löst das Schwefelantimon, letzteres das Schwefelarsen.

Schrot, Hagel (Arsenblei). Die zerkleinerte Substanz wird mittelst Salpetersäure gelöst, nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure und Neutralisation mit Ammoniak Schwefelammonium hinzugefügt, einige Zeit im verschlossenen Kolben digerirt, das Schwefelblei abfiltrirt, im Filtrat Schwefelarsen durch verdünnte Salzsäure gefällt, das Schwefelarsen mittelst rauchender Salpetersäure oder Salzsäure und chlorsaures Kalium in Arsensäure übergeführt und diese nach dem Filtriren durch Magnesiafals und Ammoniak gefällt.

Arsenfarben werden beim Kupfer abgehandelt.

Fuchsin. Zur Bestimmung des Arsens im käuflichen Fuchsin wird dasselbe mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, im Destillat das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, dieses durch Salzsäure und chlorsaures Kalium zersetzt, die Arsensäure durch Magnesiafals abgeschieden, der noch farbige Niederschlag nochmals in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit schwefliger Säure behandelt und das Arsen als Schwefelarsen bestimmt.

Kerl.

## Asphalt.

Mit dem gemeinsamen Namen Asphalt werden verschiedene Substanzen bezeichnet, nämlich:

- 1) Der eigentliche Asphalt, ein bituminöses Erdharz;
- 2) Asphaltstein, oder mit bituminösem Erdharz durchsetztes Gestein;
- 3) aus Asphaltstein mit oder ohne Zusatz von Sand oder Erdharz angefertigte Gebrauchsgegenstände.

Wir werden in Folgendem diese Begriffe möglichst streng aus einander zu halten suchen.

**I. Eigenthlicher Asphalt.** Griechisch ἄσφαλτος, Hebräisch אֲשָׁפָלִית, Lateinisch Bitumen, Erdpech, Judenpech, Bergpech, schwarzes Erdharz. Der Asphalt ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Die Aegypter benutzten ihn zum Balsamiren ihrer Todten. In umfangreichstem Maßstabe ist er als Bindemittel bei Bauten theils in Aegypten, theils im Euphratthal verewandt, wie durch Layard's Ausgrabungen in den Ruinen von Niniveh und Babylon erwiesen ist. Die letztere Verwendung muß im Alterthume eine sehr verbreitete gewesen sein, da der Asphalt bei den verschiedensten Schriftstellern Herodot, Strabo, Plinius u. A. Erwähnung findet. In späterer Zeit ist die Kenntniß des Gebrauchs des Asphalts gänzlich verloren gegangen, bis 1712 ein griechischer Arzt (Eirinis<sup>1)</sup>, welcher bei

der Regierung in Bern angestellt war, die Verwendbarkeit des Asphaltsteins vom Traversthal im Canton Neuenburg zur Herstellung eines dauerhaften Bauittes wieder auffand. Von größerer technischer Bedeutung wurde diese Verwendung jedoch erst seit 1832 durch den Grafen Sasseney.

Vorkommen. Asphalt findet sich auf Erzgängen und Lagern in Kalk- und Sandsteinschichten eingesprengt, auch in größeren Massen als Ausfüllung von Gängen und Lagern. Der Asphaltmörtel für die Mauern von Babylon wurde aus einem Bergtheer gekocht, welcher bei Is, an einem Nebenflusse des Euphrat vorkam. Von den in der Jetztzeit ausgebeuteten Vorkommnissen sind von Wichtigkeit:

1) Syrischer Asphalt, kommt in der Provinz Syrien an den Ufern des Todten Meeres und auf dessen Wasser schwimmend vor. Den Westrand des Todten Meeres, Bar Lut der Araber, bilden Klippen des Kalkes, der den Boden Judäas zusammensetzt, und an der Nordwestecke ziehen sich Salzstümpfe hin, bedeckt mit einer weißen Schicht Salpeter und mit viel Schwefelstücken, südlich von Ain Dschiddi (Engaddi) findet man ein Lager von Erdpech, Schwefel und Bimsstein. Die vorspringende Halbinsel von Moab besteht aus kohlensaurem Kalk und Sand, gemengt mit Schwefel und Gips. Bei der Mündung des Wadi-Zerfa liegen die warmen Quellen Kalirrhoe (Lahfa); ihr Wasser fällt über rothe Sandhöhen in den See; dort findet man in der Nähe zahlreiche Lavaschichten, Bimsstein und andere

<sup>1)</sup> Mehn, Der Asphalt und seine Bedeutung für den Straßenbau (Halle 1872).

vulcanische Producte, und an diesem Ostufer zeigen sich namentlich die Schwefel- und Erdschlager. Letzteres tritt besonders bei Erdbeben in Menge hervor 1).

Im Handel findet sich der syrische Asphalt in großen Stücken, häufig mit erdigen Einschlüssen. Er besitzt muscheligen Bruch, eigenthümlich bituminösen Geruch, Farbe schwarz, Pulver bräunlich, spec. Gew. 1,103, beginnt bei 135° C. zu schmelzen. Theilweise löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leicht löslich in Terpentinöl, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Unlöslich in Alkalien und Säuren, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entweicht schweflige Säure.

2) Asphalt von Trinidad. Auf der Westküste der Insel Trinidad, etwa 30 M über dem Meere, liegt der sogenannte Pech- oder Asphaltsee, das größte Lager der Erde. Er bildet eine vollkommen erhärtete Masse von etwa 40 Hectar Oberfläche, bei einer durchschnittlichen Tiefe von 6 m, der Gesammtvorrath wird auf 3 000 000 Tonnen geschätzt. Nur an zwei oder drei Stellen ist der Asphalt noch weich. Wird der Asphalt fortgestochen, so findet ein sogenanntes Nachwachsen statt, welches aber nicht auf Neubildung, sondern auf eine seitliche Verschiebung der plastischen Masse zurückzuführen ist. Außer in diesem sog. See findet sich Asphalt auf dem benachbarten Plateau und als Glanzpech tertiären Schichten eingelagert bei Montserrat. Der Gehalt an unverbrennlichen Bestandtheilen des Asphaltes vom See variiert von 33 bis 47 Proc. (Cumenge 2).

Der Asphalt von Trinidad besitzt im Allgemeinen große Aehnlichkeit mit dem syrischen, nur ist seine Farbe, besonders im gepulverten Zustande, eine bräunlichere als die des letzteren. Der Bruch ist muschelig, spec. Gew. 1,96. Er fängt bei 130° C. zu schmelzen an. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ist dasselbe, wie beim syrischen Asphalt angegeben (Kayser).

3) Asphalt von Cuba, im Handel meist als mexikanischer oder Chapopota-Asphalt bezeichnet. Derselbe ist, nach Dumas, fest, sehr brüchig, hat einen breiten, muscheligen, sehr schön schwarzen Bruch, während sein Pulver einen Stich ins Braune hat, und verbreitet einen sehr starken, aber nicht unangenehmen Geruch. Hier und da nimmt man darin Quarzkörner und Holz- und Strohstückchen wahr. Sein specifisches Gewicht ist von dem des Wassers sehr wenig verschieden; manche Stücke schwimmen, andere fallen darin zu Boden. Bei wenig erhöhter Temperatur wird er weich und schmilzt in kochendem Wasser zu einer dicken, auf der Oberfläche in Form einer Haut oder eines Schaums schwimmenden Flüssigkeit. Säuren und Alkalien greifen ihn nicht an. Alkohol löst eine geringe Menge davon auf und wird dann auf Zusatz von Wasser milchig. Aether und Terpentinöl entziehen ihm die Hälfte seines Gewichts und hinterlassen als Rückstand eine schwarze, körnige Substanz, die erst bei einer höheren Temperatur als 100° schmelzbar ist. Die ätherische Flüssigkeit ist dunkel-

roth und läßt nach dem Verdampfen eine ebenso gefärbte durchsichtige und weiche bituminöse Substanz zurück. Beim Glühen in verschlossenen Gefäßen bläht er sich auf und hinterläßt ungefähr 10 Proc. glänzende und leichte Kohle. Die entweichenden Oele sind braun und zähe.

4) Asphalt von Bechelbronn im Ober-Elfaß. Dieser Asphalt unterscheidet sich von den vorigen durch seine äußere Beschaffenheit, er ist nicht fest, sondern bildet eine dickflüssige, theerige Substanz. Man unterscheidet ihn zweckmäßig von den eigentlichen Asphaltten durch die Bezeichnung Bergtheer. Er hat einen eigenthümlichen, schwach bituminösen Geruch und bräunlichschwarze Farbe.

5) Asphalt von Dax, Departement Landes. Dieser bildet, so wie er im Handel vorkommt, eine schwarze, etwas weiche, elastische Masse, die schwerer als Wasser ist und beim Erwärmen leicht schmilzt. Sowohl in Alkohol, wie auch in Alkalien gänzlich unlöslich. In Aether löst er sich etwa zur Hälfte, unter Hinterlassung eines braunen Pulvers. Aus der ätherischen Lösung wird der gelöste Theil in braunen Flocken, die sich nach und nach zu schwarzbraunen, weichen Massen vereinigen, gefällt (Böckel 1).

6) Melan-Asphalt oder Albertit 2) kommt in einer Steinkohlengrube Albert bei Hillsborough in Newbraunschweig vor. Davon sind 4 Proc. in Aether, 30 Proc. in Terpentinöl löslich, neben 36 Proc. Rückstand (Wetheril 3).

7) Asphalt von Bentheim, untersucht von Engler und Strippelmann 4). Diese in ihren Eigenschaften von den eigentlichen Asphaltten sich scharf unterscheidende Varietät kommt auf Gangspalten des Kreidegebirges bei Bentheim vor. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln, welche die gewöhnlichen Asphaltte aufnehmen, unlöslich, erweicht erst bei starkem Erhitzen und liefert bei der trockenen Destillation Oele, die auf Leucht- und Schmieröle, sowie auf Paraffin verarbeitet werden können.

Außer den vorstehend erwähnten, ist noch des Vorkommens von einem Asphalt an der Küste von Cambojo (Siam), zu Coritambo in Peru, an verschiedenen Orten Frankreichs und Nordamerikas bekannt.

Zusammensetzung. Die Asphaltte sind mehrfach, jedoch mit sehr abweichenden Resultaten, untersucht worden. Während die meisten Forscher in der organischen Substanz, neben geringen Mengen von Stickstoff, nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, allerdings in sehr wechselnden Verhältnissen nachgewiesen haben, erwähnte Terreil 5) zuerst, der Asphalt von Cambojo verbrannte mit dem Geruch nach schwefliger Säure, und später wies Kayser 6) das Vorkommen reichlicher Mengen von schwefelhaltiger Substanz in verschiedenen

1) Ann. Chem. 87, 142.

2) Zirkel, Raumann's Elemente der Mineralogie (Leipzig 1881), S. 713.

3) Jahresber. d. Chem. 1854, S. 876.

4) Polyt. Journ. 250, 216, 265, 316.

5) Jahresber. d. Chem. 1864, S. 868.

6) Untersuchungen der Asphaltte Nürnberg 1879.

1) R. Kayser, Untersuchungen der natürlichen Asphaltte (Nürnberg 1879), S. 5; v. Klöden, Handb. d. Länder- u. Staatenkunde, 4, 358.

2) Ann. min. [8] 2, 137; Jahresber. Chem. 1882, S. 1579.

Vorkommen	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	
Bastennes . . . . .	85,74	9,58	2,88	1,80	—	Ebelmen <sup>1)</sup>
Pont du Chateau, Auvergne . . . . .	77,52	9,58	10,53	2,37	—	"
Abruzzen bei Neapel . . . . .	81,83	8,28	8,83	1,06	—	"
Pontnavey . . . . .	65,92	7,31	25,44	1,33	—	"
Cuba . . . . .	81,46	9,57	8,97		—	Regnault <sup>2)</sup>
" . . . . .	82,67	9,14	8,19		—	Wetherill <sup>3)</sup>
Hillsborough (Albertit) . . . . .	86,12	9,87	4,01		—	"
Cogitambo in Peru . . . . .	88,63	9,69	1,68		—	"
Bechelbronn, jähes Erdharz . . . . .	88,0	12,0	—	—	—	Boussingault <sup>4)</sup>
" Jungfernharz . . . . .	88,0	11,0	—	1,6	—	"
Gatten, Niederrhein, flüßig . . . . .	88,0	11,6	—	0,4	—	"
Aegypten . . . . .	85,29	8,24	6,22	0,25	—	"
Todtes Meer . . . . .	77,84	8,93	11,54	1,70	—	Boussingault <sup>5)</sup>
" " . . . . .	80,0	9,0	—	0,40	10,0	"
Trinidad . . . . .	78,8	9,3	—	1,4	10,0	Kayser <sup>6)</sup>
Bechelbronn . . . . .	86,6	11,4	0,4	0,3	1,4	"
Maracaibo . . . . .	81,65	9,59	—	—	8,03	"
Barbadoes . . . . .	87,04	9,56	—	—	2,67	"
Bentheim . . . . .	89,40	9,71	—	—	—	"

Asphalten nach, auch Delachanal<sup>1)</sup> fand im Asphalt vom Todten Meere 3 Proc. Schwefel in organischer Verbindung.

In vorstehender Zusammenstellung sind die Analysen der organischen Substanz, nach Abzug der unverbrennlichen Bestandtheile, gegeben.

Die näheren Bestandtheile des Asphalts wurden von Boussingault, Völckel und in neuerer Zeit von Kayser zu erforschen gesucht.

Boussingault<sup>2)</sup> unterwarf das Harz von Bechelbronn der Destillation. Bei 100° ging nichts über, woraus er schließt, daß es kein Steinöl enthalte. Auch beim Kochen des rohen, mit Erdharz durchtränkten Gesteins mit Wasser ließ sich kein eigentliches Steinöl oder Petroleum gewinnen. Beim Erhitzen des aus dem Gestein ausgeschmolzenen Harzes bis zu einer Temperatur von 230° beginnt die Destillation einer öligen Flüssigkeit. Die Destillation schreitet bei diesem Wärme-grad langsam vorwärts, so daß er nur sehr geringe Mengen des Destillats sammeln konnte. Das Del ließ sich rascher erhalten, indem er das Harz mit Wasser destillirte.

Die so erhaltene öartige, flüchtige Materie bildet das flüchtige Princip der klebrigen Erdharze, und da sie, wie Boussingault annimmt, den wesentlichen Theil des Petroleums ausmacht, so wurde sie Petrolen genannt. Das Petrolen ist blaßgelb, von wenig bezeichnendem Geschmack und bituminösem Geruch. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,891 bei 21°. Bei einer Kälte von — 12° erstarrt es noch nicht; es befeuchtet

Papier wie die Oele und verbrennt mit dichtem Rauche. Siedet bei 280°, ist wenig löslich in Alkohol, viel leichter in Aether.

Seine Zusammensetzung ist:

	Atomgewicht	Berechnet	Gefunden
20 At. Kohlenstoff . . .	240	88,23	87,15
32 " Wasserstoff . . .	32	11,77	12,12
1 Mol. Petrolen . . .	272	100,00	100,00

Die Zusammensetzung des Petrolens ist durch neuere Analysen von Kayser bestätigt worden.

Es ist daher mit dem Terpentinöl, Citronenöl und Copaiwabalfamöl isomer.

Die Dampfdichte des Petrolens ist 9,475, entsprechend der Formel C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>.

Durch Behandlung mit starkem Alkohol läßt sich dem Bergtheer eine große Menge des Petrolens entziehen. Eine vollständige Erschöpfung ist aber nicht möglich, weil der Bergtheer in dem Maße, wie er das Petrolen verliert, fester und consistenter wird, so daß der Alkohol ihn nicht durchdringen kann. In der alkoholischen Lösung kann das Petrolen vom Alkohol durch Destillation getrennt werden.

Das flüchtige Petrolen haftet sehr fest an dem nicht flüchtigen, starren Theile des Bergtheers. Durch gewöhnliche Destillation sind beide kaum zu trennen; um

1) Annal. des Mines 15, 523.

2) Annal. Chem. 25, 246.

3) Jahresber. d. Chem. 1854, S. 876.

4) Annal. Chim. Phys. [2] 73, 442; Annal. Chem. 35, 354.

5) Jahresber. d. Chem. 1883, S. 1909; Compt. rend. 96, 1452.

6) Untersuchung der Asphalte (Nürnberg 1879).

1) Jahresber. d. Chem. 1883, S. 1909.

2) Ann. Chim. Phys. 64, 141; Ann. Chem. 23, 261.

alles Petrolen zu entfernen, muß man das Harz mehrere Tage, oder doch so lange, bis sein Gewicht constant bleibt, bei einer Temperatur von 250° C. erhalten.

Das feste Princip der Erzharze, welches man auf diese Weise erhält, ist schwarz, sehr glänzend, von muscheligem Bruch, schwerer als Wasser. Es wird bei 30° weich und elastisch und brennt wie die Harze, indem es viel Kohle hinterläßt. Da dieser Körper alle Eigenschaften des reinen Asphalts hat, so wurde er Asphaltin genannt.

Er gab bei der Analyse folgende Resultate:

Kohlenstoff . . . . .	75,3
Wasserstoff . . . . .	9,9
Sauerstoff . . . . .	14,8

Die Zusammensetzung entspricht nach dieser Analyse der Formel: C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>.

Nach Kayser ist von Boussingault im Asphaltin der beträchtliche Schwefelgehalt übersehen worden. Die richtige Zusammensetzung desselben ist C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>S<sub>2</sub>, abgeleitet aus den Analysen

Kohlenstoff . . . . .	74,01 — 73,93	—	—
Wasserstoff . . . . .	10,23 — 10,31	—	—
Schwefel . . . . .	—	—	14,58 — 14,82

Das Del des Asphalts vom Traversthale (S. 1231) wurde von Böckel<sup>1)</sup> untersucht. Der Asphaltstein wurde in eisernen Retorten destillirt, das dabei übergehende Del mit Kalilauge geschüttelt, mit Wasser destillirt und dann, nachdem es mit Chlorcalcium entwässert war, nochmals aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt. Das Del beginnt bei 90° C. zu sieden; der Siedepunkt steigt aber rasch auf 120°; zwischen dieser Temperatur und 200° geht der größere Theil über; von 200 bis 250° kommt noch ein kleiner Theil Del; zuletzt bleibt ein Rückstand eines dickflüssigen, stark gefärbten Dels. Das specifische Gewicht des zwischen 90 und 200° übergegangenen Destillats (I) ist 0,817, das des zwischen 200 und 250° Destillirenden (II) 0,868.

Die procentische Zusammensetzung der beiden Destillate ist:

	I.	II.
Kohlenstoff . . . . .	87,37	87,55
Wasserstoff . . . . .	11,65	11,56
Sauerstoff . . . . .	0,98	0,89

Es besteht demnach das flüchtige Asphaltöl aus verschiedenen, aber gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, denen eine geringe Menge eines sauerstoffhaltigen Deles beigemischt ist.

Behandelt man das Del wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure, so läßt sich ihm das sauerstoffhaltige Del entziehen. Die Kohlenwasserstoffe lösen sich nicht in Schwefelsäure. Das so behandelte Del liefert nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und nachdem es mit Chlorcalcium entwässert ist, bei der Destillation verschiedene Producte, deren Siedepunkte, specifische Gewichte und Zusammensetzung folgende Zahlen angeben:

	I.	II.	III.
Siedepunkt . . . . .	90 bis 120°	120 bis 150°	150 bis 180°
Spec. Gew. . . . .	0,784	0,790	0,802
Kohlenstoff . . . . .	87,56	87,59	87,56
Wasserstoff . . . . .	12,34	12,30	12,50
			12,59

<sup>1)</sup> Annal. Chem. 87, 139.

	IV.	V.	VI.
Siedepunkt . . . . .	180 bis 200°	200 bis 220°	220 bis 250°
Spec. Gew. . . . .	0,817	0,845	0,867
Kohlenstoff . . . . .	87,34	87,48	87,40
Wasserstoff . . . . .	12,69	12,60	12,40

Die sämtlichen Destillate haben gleiche Zusammensetzung und entsprechen der Formel n(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>).

Kayser suchte durch auf einander folgende Behandlung mit Lösungsmitteln die Asphalte zu zerlegen. Beim Auskochen mit Alkohol gab syrischer und Trinidad-Asphalt nur 4 bis 5 Proc. eines gelben, bräunlichen Deles ab. Die mit Alkohol erschöpfte Masse wurde mit Aether extrahirt. Syrischer Asphalt gab dabei 44 Proc. einer braunschwarzen, harzigen, spröden, bei 65° schmelzenden Masse; Trinidad-Asphalt gab 57 Proc. einer ähnlichen, bei 54° schmelzenden Masse; der von Bechelbronn löst sich theilweise in Weingeist, aber fast vollständig in Aether. Der in Aether unlösliche Antheil bildet schwarze, glänzende, spröde Massen, die nur in Chloroform und Terpentinöl löslich sind und zwischen 150 und 161° zu schmelzen beginnen.

Die aus den verdampften Lösungen gewonnenen Rückstände hatten folgende Zusammensetzung:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel
--	-------------	-------------	----------

Alkoholextract.

Syrischer Asphalt . . . . .	82,33	10,33	6,96
Trinidad . . . . .	78,65	10,26	10,62

Aetherextract.

Syrischer Asphalt . . . . .	80,17	8,87	9,78
Trinidad . . . . .	80,50	10,20	9,42
Barbadoes . . . . .	87,35	12,50	—
Maracaibo . . . . .	—	—	6,88

Rückstand.

Syrischer Asphalt . . . . .	78,44	8,81	13,08
Trinidad . . . . .	78,49	8,72	12,89
Bechelbronn . . . . .	73,97	10,27	14,70
Maracaibo . . . . .	—	—	11,49
Barbadoes . . . . .	—	—	11,09

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Extracte unter sich, so ergibt sich, daß die an Schwefel reichsten Bestandtheile sich in dem in Alkohol und Aether unlöslichen Rückstande concentriren. Selbst die an Schwefel verhältnißmäßig armen Asphalte von Bechelbronn und Barbadoes liefern sehr schwefelreiche Rückstände. Auffällig ist die gänzliche Abwesenheit des Schwefels in dem Aetherextracte des Asphalts von Barbadoes.

Endlich wurde der Asphalt von Syrien von Kayser der Destillation unterworfen, wobei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff 46 Proc. einer bräunlich gefärbten, unangenehm riechenden, Schwefel, Kautschuk, Gutta-Percha, Asphalt lösenden Flüssigkeit gewonnen wurde, die sich durch Fractionirung in eine Anzahl von

Körpern von constantem Siedepunkt zerlegen ließ. Diese hatten folgende Zusammensetzung:

Siedepunkt	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel
96°	71,67	12,46	14,71
158°	81,69	12,67	5,09
170°	81,28	12,37	5,68
188°	82,54	12,11	5,10
221°	82,07	11,20	7,03
225°	81,39	11,40	6,90
229°	82,37	11,25	6,47
233°	82,89	11,03	5,75
240°	82,83	11,07	5,84
260°	83,73	10,27	5,76

Die Zusammensetzung dieser Destillate ist daher von der von Böckel für die des Asphalts des Traversthales gefundenen total verschieden. Ob dieses darauf zurückzuführen ist, daß Böckel die schwefelhaltigen Verbindungen der Dele vor der Rectification mit Kali entfernte oder ob beide Asphalte so völlig abweichend zusammengesetzt sind, ist nicht zu entscheiden.

**II. Asphaltstein.** Es sind hier zwei Gruppen von verschiedenen Körpern zu unterscheiden:

a) mit Asphalt oder Bergtheer durchdrungene Sande und Sandsteine;

b) mit Asphalt imprägnirte Kalksteine und Dolomite.

Die ersteren sind immer die Begleiter von Petroleumquellen und es ist sehr wahrscheinlich, daß der Bergtheer hier ein Verdunstungsrückstand des in den Sand gerieselten Petroleums ist. So findet sich<sup>1)</sup> über dem Petroleumlager der Hölle bei Heide im Hannoverschen nahe der Erdoberfläche ein 6 bis 7 m mächtiges Lager von weichem, diluvialen Sande mit Bergtheer durchdrungen, welches wie Schmalz mit glatten Spaten gestochen werden kann. Im Elsaß ist zu Schwabweiler, Bechelbronn, Kobann (1735 von Girinis entdeckt) und in manchen benachbarten Gemeinden ein Theil des tertiären Sandsteins auf gleiche Weise getränkt und seit anderthalb Jahrhunderten, trotz der Schwierigkeit der unterirdischen Gewinnung, im Abbau begriffen. Auch in Seyssel im Departement de l' Ain ist der tertiäre Sandstein bituminös durch Bergtheer, während zu Bastennes im Departement des Landes, einer Gegend, welche die größte Ähnlichkeit mit der Lüneburger Haide hat, der Haidesand bituminös geworden ist.

Aus diesen sandigen Massen läßt sich der Bergtheer durch Kochen mit Wasser ausschmelzen, während dieses bei den folgenden nicht möglich ist.

Von den Fundstellen der kalkigen und dolomitischen Asphaltsteine sind folgende zu erwähnen:

1) Traversthal im Canton Neuenburg<sup>2)</sup>. Das

Traversthal hat seinen Namen nach dem Orte Travers. Es wird südlich von der Fortsetzung des *Croix du Vent* und nördlich von dem *Mont de Couvet* eingeschlossen. Es bildet ein Muldenthal, indem beiderseitig der obere Jura mit sanfter Neigung ansteigt. Der Grund des Thales wird von Molassegebilden angefüllt, in die sich das Flüsschen *Reuse* sein Bett gegraben hat. Eine Viertelstunde westwärts von dem Dorfe Travers an dem rechten Ufer dieses Flüsschens tritt zwischen dem oberen Jura und den Molassefichten die Kreideformation als *Silinsand*, *Neocomienkalk* und *Mergel* zu Tage. Dieser gelbliche *Neocomienkalk* ist daselbst von *Erdharz* durchdrungen und wird als *Asphaltstein* ausgebeutet. Der *Asphaltstein* bildet ein über 10 m mächtiges Lager, das von Süden nach Norden geneigt ist. Der *Asphaltstein* ist von rußiger Farbe, giebt beim Zerbrechen bituminösen Geruch und enthält 10 bis 20 Proc. Asphalt. Die Ausbeutung geschieht durch Sprengung des Gesteins mit Pulver. In diesem Zustande heißt er *Koh-asphalt*. Derselbe ist in derben Stücken zähe, kleinere Stücke lassen sich dagegen leicht zerbrechen. Bei gelindem Erwärmen verliert er seine Cohäsion und zerfällt zu Pulver. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich das *Erdharz* und es bleibt mit *Kohle* gemischter *kohlensaurer Kalk* zurück.

Das Vorkommen des Asphaltes im Traversthal ist das erste gewesen, welches in Europa aufgefunden wurde. Es ist, wie oben erwähnt, 1712 von *Girinis* entdeckt und längere Zeit hindurch, wiewohl ohne wesentlichen Erfolg, ausgebeutet worden. Von großer technischer Bedeutung wurde es erst, nachdem 1838 der Betrieb in die Hände des *Grafen Sassenay* übergegangen war.

2) *Seyssel* oder *Pyrimont* im Departement de l' Ain an der Grenze von Frankreich und Savoyen. In dem dort auftretenden *Molassensandstein* ist das Vorkommen von *Bergtheer* seit langem bekannt und ausgebeutet worden. 1802 ist dann auch eigentlicher *Asphaltstein*, ein unter der *Molasse* hervorbrechender, zur *Juraformation* gehörender, 10 Proc. Asphalt enthaltender *Kalkstein*, entdeckt. Derselbe nimmt zwar eine beschränkte Fläche ein, bietet aber bei sehr großer Mächtigkeit eine fast unerschöpfliche Menge von Material dar. Die dortigen Gruben gelangten 1832 in den Besitz des *Grafen Sassenay*.

3) *Limmer* bei Hannover. Der hier vorkommende *Stein* besteht aus einem äußerst muschelreichen, sehr löcherigen, gänzlich mit zähem *Bergtheer* durchdrungenen *Kalkstein* der oberen *Juraformation* und ist in allen Dingen den *Asphaltsteinen* von *Neuenburg* und *Seyssel* sehr ähnlich. Derselbe wurde 1843 von *Henning* entdeckt. Er tritt als fast 5 m mächtiges Lager zu Tage und wird durch Sprengen gewonnen. Sein Gehalt an *Asphalt* beträgt durchschnittlich 17 Proc., doch sind die tieferen Schichten sehr viel reicher, sie bestehen aus fast reinem, mit nur wenig *Kalk* vermischem *Asphalt*.

4) *Wintjenberg* bei *Holzen* am *Hilse*, beschrieben von *v. Strombeck*<sup>1)</sup>, gehört dem unteren *Portland* an und verdankt seinen Gehalt an *Asphalt* einer späteren, von

<sup>1)</sup> Nach *Meyn*, *Der Asphalt* (Halle 1872).

<sup>2)</sup> Nach *Böckel*, *Ann. Chem.* 87, 139.

<sup>1)</sup> *Zeitschr. geol. Ges.* 23, 277; *Jahrb. Min.* 1871, S. 772; *Jahresber. Chem.* 1871, S. 1188.

oben kommenden Imprägnation, deren Bestandtheile vermuthlich von einer Zersetzung der Wealdenkohle herkommen.

5) Insel Brazza (nach Kersten<sup>1)</sup>). Auf der Spolatro gegenüber liegenden Insel Brazza befinden sich 20 Minuten vom Meere in einem gelblichweißen jüngeren Kalksteine parallel mit den Schichten desselben mehrere 3 bis 4 m mächtige Lager von einem mit Asphalt durchdrungenen Gesteine.

Der Asphaltstein ist von brauner Farbe, auf dem Bruche wenig glänzend, und zeigt viele Poren, die theils mit mikroskopischen, weißen Krystallen, theils mit dem Asphalt selbst ausgefüllt sind, wodurch das Gestein ein geflecktes Ansehen erhält. Es hat einen starken Geruch nach Petroleum, ist von der Härte des Kalksteins und läßt sich pulvern. Allein das gelblichgraue Pulver backt leicht zusammen.

Das Pulver erweicht bei gelindem Erwärmen und backt zusammen, ohne Wasser auszugeben. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Petroleum. In offenen Gefäßen erhitzt, verbrennt der Asphalt mit gelber, rußender Flamme und bituminösem Geruche. Es bleibt eine große Menge eines weißen erdigen Pulvers zurück.

Absoluter Alkohol hat auf das gepulverte Fossil nur eine schwache Wirkung. Er hinterläßt nach dem Verdampfen eine Spur eines bräunlichen Harzes. Aether nimmt mehr auf, er färbt sich braun und giebt dann nach dem Verdampfen ein braunes Harz. Terpentinöl zieht das Bitumen leicht aus. Das Extract scheidet nach der Verflüchtigung des Lösungsmittels eine schwarze, auf dem Bruche glänzende, muschelige, ziemlich spröde Masse ab. Das rückständige Gestein verliert hierdurch seine Farbe, erscheint weiß und sehr porös.

Das Mineral wird, nachdem der Asphalt ausgezogen ist, von Salzsäure unter Aufbrausen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, aufgelöst. Es besteht aus kohlen-saurer Kalkerde, Magnesia, Eisenorydul und Spuren von Chlornatrium. Wasser zieht geringe Mengen Chlor-natrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium aus, die ohne Zweifel durch das Seewasser in das Gestein gelangt sind. Das mit Wasser ausgezogene Gestein wurde an der Luft gegliht und dann nochmals mit Wasser behandelt, wodurch noch neue Mengen eines Salzrückstandes erhalten wurden. Hieraus geht hervor, daß das Mineral Spuren dieser Salze in gebundenem Zustande enthalte, ein Umstand, den man nicht selten bei den Kalksteinen der jüngeren Formationen antrifft.

100 Theile des Gesteins enthalten:

7,12	Erdharz,
58,10	kohlen-sauren Kalk,
32,58	kohlen-saure Magnesia,
1,10	kohlen-saures Eisenorydul,
0,97	Chlornatrium und Chlorkalium.
99,87	

Der Asphaltstein ist daher kein Kalkstein, sondern ein Dolomit nach der Formel  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{MgCO}_3$ . Das Vorkommen des Asphalts im Dolomit ist bis jetzt noch an keinem anderen Orte beobachtet worden.

Der aus diesem Gestein ausgefaigerte Asphalt ist

anfangs flüssig wie Wasser, wird aber nach dem Erkalten starr. Er ist pechschwarz, auf dem Bruche glänzend, in der Kälte spröde, bei  $35^\circ$  bildsam, bei  $90^\circ$  schmelzbar und leicht und vollkommen löslich in Terpentinöl. Er entzündet sich leicht, brennt mit stark rußender, gelber Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei der Destillation mit Wasser giebt er 5 Proc. eines hellgelben flüchtigen Oels ab, welches die Eigenschaften des Steinöls hat, und hinterläßt 95 Proc. schwarzen, pechähnlichen Asphaltes. Letzterer wird von absolutem Alkohol nur wenig angegriffen, die Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen 1 Proc. vom Gewichte des ursprünglichen Materials eines bräunlichen Harzes. Aether nimmt dann 20 Proc. Harz auf. Der dabei verbleibende schwarze Rückstand ist leicht und vollkommen in Terpentinöl löslich.

Das Erdharz enthält demnach:

5	Proc. Petrolen,
20	„ braunes, in Aether lösliches Harz,
74	„ in Alkohol und Aether unlösliches Bitumen,
1	„ in Alkohol lösliches Harz.
100	

6) Morowizza bei Sebenico nach Kersten.

Der Asphalt kommt dort in mehr oder weniger großen Anhäufungen auf den Klufflächen eines dichten, zum Theil zelligen gelblichen Zuraalkalksteins vor. Manchmal ist das Gestein auch schneurenweise mit dem Erdharz durchzogen. Es ist daher sehr schwierig, den Durchschnittsgehalt zu bestimmen; er scheint aber annähernd 10 bis 15 Proc. zu betragen. Dieser Asphalt zeigt ganz dieselben Eigenschaften, wie der aus dem Dolomit von Brazza ausgezogene, und scheint durch Sublimation (?) aus einem Kalksteine abgeschieden zu sein. Er giebt bei der Destillation mit Wasser 5 Proc. Petrolen und läßt ein Gemenge von Asphalten mit einem Harz zurück, welches sich theilweise in Alkohol und Aether löst. Der Zuraalkalkstein, in dem der Asphalt vorkommt, hat folgende Zusammensetzung:

Kohlen-saurer Kalk . . . . .	95,14
Kohlen-saure Magnesia . . . . .	4,10
Kohlen-saures Eisenorydul . . . . .	0,76
	100,00

Chlornatrium und Chlorkalium konnten nicht darin nachgewiesen werden.

Wegen des ungleichförmigen Vorkommens dieses Asphaltes und der bedeutenden Transportkosten bis zum Meere findet keine Ausbeutung des Gesteins statt.

1843 wurde in Porto Wandolo bei Tren ein Asphaltstein in dem jüngeren Zuraalkalksteine entdeckt. Die Lagerungsverhältnisse sind ähnlich wie auf Brazza. Das Gestein wird gegenwärtig abgebaut. Es ist, wie auf Brazza, ein mit Asphalt imprägnirter Dolomit, der indessen weicher als jener ist. Man scheidet dort nicht das Bitumen daraus ab, sondern verwendet das Gestein direct zur Anfertigung des Asphaltkittes.

**Verwendungen des Asphalts.** Die reinen Asphalte des Todten Meeres und von Trinidad finden Verwendung zur Darstellung von Asphaltfirmiß, einer Lösung von Asphalt in Terpentinöl, außerdem haben sie in neuerer Zeit vielseitige Benutzung im photogra-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 35, 271.

Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

phischen Druck- und Aetzverfahren gefunden. Letzteres beruht auf einer eigenthümlichen molekularen Veränderung, welche der Asphalt, und zwar nach Kayser ausschließlich der in Alkohol und Aether unlösliche Theil desselben, unter der Einwirkung des Lichtes erfährt. Exponirt man Glas- oder Metalltafeln, welche mit einer Schicht einer Lösung von Asphalt in Chloroform, Benzol, oder sonstigen Oelen überzogen sind, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, dem Lichte, so werden die vom Lichte getroffenen Stellen unlöslich, während die übrigen Partien ihre Löslichkeit bewahren. Die belichteten Platten werden mit einer Mischung von Terpentinöl und Baumöl oder von Steinöl und Benzol entwickelt, wobei die nicht belichteten Partien freigelegt werden und dann geätzt werden können, indem die unlöslich bleibenden Antheile des Asphalts als Deckgrund dienen und die Platte vor der Einwirkung der Säure schützen.

Viel umfangreichere Verwendung finden die Asphaltsteine in der Bautechnik zur Herstellung von Belegen von Trottoirs, Fahrstraßen, Eisternen, zur Abdeckung von Grundmauern u. s. w. Hierbei sind zwei verschiedene Methoden der Verwendung zu unterscheiden:

a) Gegoßener Asphalt. Gepulverter Asphaltstein wird unter Zusatz von Bergtheer, Soudron, geschmolzen und bildet dann den Asphaltkitt oder Mastix, welcher von den Asphaltwerken angefertigt und in den Handel gebracht wird. Dieser Kitt dient nach dem Einschmelzen als Bindemittel für Sand und Kies und diese Mischung wird heiß auf die geeigneten vorbereiteten Flächen ausgegossen und auf denselben geobnet. Der gegossene Asphalt besitzt in der Kälte einen gewissen Grad von Sprödigkeit, und ist aus diesem Grunde zum Belegen von solchen Flächen, welche starken Erschütterungen ausgesetzt sind, nicht geeignet. Seine Verwendung beschränkt sich daher auf die Herstellung von Trottoirs, zum Abdecken von Mauern, zur Anfertigung von Eisternen u. dergl.

b) Gewalzter Asphalt. Gepulverter Asphaltstein wird nur gelinde, ohne jeden weiteren Zusatz, erwärmt, als Pulver auf der zu belegenden Fläche ausgebreitet und dann mit Stampfen und Walzen bearbeitet, wobei er sich zu einer festen und ungemein zähen Masse vereint. Wegen seiner Zähigkeit und Festigkeit ist er ein vortreffliches Material zur Herstellung aller Fahrbahnen.

**Gegoßener Asphalt.** Die Herstellung zerfällt in drei Operationen:

1. Gewinnung des Bergtheers, Soudron. Soweit nicht natürlich vorkommender Bergtheer zur Verfügung steht, wird derselbe aus Bergtheer führenden Sanden oder Asphaltsteinen durch Ausschmelzen mit Wasser gewonnen. Das gepochte Gestein wird zu diesem Behuf in einem eisernen Kessel mit Wasser gekocht. Hierdurch werden die bituminösen Substanzen flüssig gemacht und steigen an die Oberfläche, während Sand und Grus zu Boden sinken. Die oberste Schicht wird abgenommen, in einen hölzernen Bottich gebracht und hier der Ruhe überlassen, wodurch das Wasser und die unorganischen Substanzen noch vollkommener abgeschieden werden. Nach einiger Zeit bringt man das ausgelaassene Erdharz in einen eisernen Kessel und erhitzt es von

Neuem, um Wasser und flüchtige Körper zu entfernen, wobei sich noch mehr Sand am Boden des Kessels, dem man zweckmäßig eine conische Gestalt giebt, ablagert. In diesem Zustande wird das Harz in den Handel gebracht, um zu dem Asphaltkitt verwendet zu werden. Diese Methode wird in Bechelbronn und Seyffel befolgt. Bei Venedig verarbeitet man den Asphaltstein von Brazza und gewinnt das Harz dort durch einen Ausfäugungsproceß, in dem man das Gestein in eigenen Oefen erhitzt und das unten abfließende Erdharz aufängt.

2. Darstellung des Asphaltkittes, Mastix. Der zu verwendende Asphaltstein wird unter gelindem Erwärmen gemahlen und das Pulver in geschmolzenen Bergtheer eingetragen. Die Menge des letzteren richtet sich dabei nach dem Gehalt des Asphaltsteines; im Canton Neuenburg z. B. wird auf 100 Th. Travers-Asphaltstein 3 Th. Bergtheer von Dar zugefetzt. Jedenfalls werden die Verhältnisse so gewählt, daß eine beim Umrühren gleichförmig dünnflüssige Masse entsteht. Das Zusammenschmelzen erfolgt in großen, eisernen, mit Rührwerk versehenen Kesseln. Nach erfolgter gleichförmiger Durchmischung wird die Masse in 25 kg fassende Formen ausgegossen und kommt nach dem Erstarren in den Handel.

3. Ausführung des Belages von Trottoirs u. dgl. 1). Bei der Herstellung eines dauerhaften Belages ist vor allem für die Beschaffung einer geeigneten Unterlage zu sorgen. Eine Betonlage eignet sich dazu am besten. Dieselbe muß völlig geebnet und vor dem Aufbringen des Asphaltes gänzlich ausgetrocknet sein. Zur Zubereitung des Asphaltes werden die Mastixbrote mit dem Hammer in kleine Stücke zerhauen und in diesem Zustande in den Kessel gethan, in welchem man vorher circa 3 Proc. der zu bereitenden Masse reinen Bergtheers flüssig gemacht hat; die zerkleinerten Mastixbrote werden nach einander zugegeben und unter stetem Umrühren geschmolzen, zuletzt wird noch 1 Proc. reiner Bergtheer eingerührt. Das Verhältniß von Bergtheer muß nach der Beschaffenheit des Mastix verschieden genommen werden; ist dieser reich an Bitumen, so wird man weniger, bei geringerem Gehalt mehr Theer zusetzen.

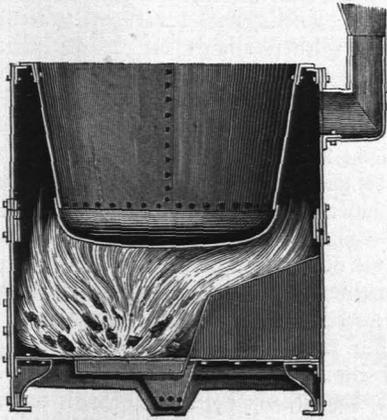
Sobald die Mastixmasse im Kessel genügend flüssig geworden ist, wird die Füllung langsam beigegeben; letztere ist entweder Flußsand, Kies, ganz fein geschlagener Kalkstein oder sonstiger Stein. Flußsand eignet sich nicht gut für die Herstellung von Trottoirs, da die Körner desselben zu klein sind, wodurch im Verhältniß mehr Mastix zwischen den einzelnen Theilen bleibt, als nothwendig ist; grobes Gestein bewährt sich auch nicht, indem dessen Ecken und Kanten Anlaß zum sehr schnellen Durchtreten werden. Gerölle und Kies hat den Nachtheil, daß die Masse sich nicht gut vereinigt und sich schnell wieder trennt. Am besten ist zerschlagener Quarz, Kalkstein, Granit, Trachyt, Grauwacke u. Die einzelnen Stückchen sollen möglichst gleichförmige Größe haben, das Korn soll nicht größer als 10 mm und nicht feiner als 5 mm sein.

1) Bideck, Polyt. Journ. 207, 240; Meyn, Der Asphalt, S. 34.

Die Füllung muß mit dem geschmolzenen Mastix gut und gleichförmig gemengt werden. Während der Erhitzung muß durch unablässige Bearbeitung der Masse dafür gesorgt werden, daß der Kitt an den heißesten Stellen des Kessels nicht anbrenne.

Die Bereitung der Masse geschieht vielfach auf der Straße selbst, wo das Trottoir gelegt werden soll. Man bedient sich dazu des in Fig. 215 dargestellten Apparates, der aus einem, in einen transportablen eisernen Windofen eingehängten eisernen Kessel besteht. Diese Bereitung an Ort und Stelle hat jedoch manche Nachteile: die Masse wird häufig nicht gleichmäßig gemischt, ein Kessel giebt dickere, der andere dünnere Masse, das Umrühren mit Rührstangen ist beschwerlich und besonders gegen Ende der Operation sehr anstrengend; die Füllmasse wird dadurch häufig nicht gleichmäßig in dem Mastix vertheilt, die Harze werden leicht verbrannt und namentlich ist der penetrante Geruch der heißen Asphaltmasse auf belebter Straße sehr lästig. Um allen diesen Uebelständen abzuweichen, hat man an manchen Orten Werkstätten mit den nöthigen Maschinen errichtet, wo-

Fig. 215.



durch die Controle der Anfertigung weit leichter durchzuführen ist und wodurch man bei den immer gleichmäßig ausgeführten Manipulationen stets eine gleichförmige Masse erhält. Wenn die Masse fertig ist, wird sie in fahrbare Kessel gethan und dem Verbrauchsorte zugeführt.

Diese Kessel ruhen auf zwei Rädern, haben einen Feuerrost mit kleinem Schornstein und Aschenkasten; im Inneren des liegenden Kessels befinden sich an einer Welle Rührstäbe, die Welle selbst ist durch ein Kollenge triebe mit der Radachse in Verbindung, so daß während desfahrens die Masse gleichförmig gerührt wird; außerdem ist eine Handkurbel vorhanden, um die Masse während des Stillstandes des Wagens in Bewegung halten zu können. Um Abkühlung während des Transportes zu vermeiden, wird auf dem Roste ein kleines Feuer unterhalten.

Beim Legen des Mastixpflasters sind zwei Arbeiter nöthig, der eine schöpft mittelst eines runden Köffels die Masse aus dem Kessel, der andere hat dieselbe auszubreiten und zu glätten. Das Ausbreiten geschieht zwischen auf die Kante gestellten Flacheisen, deren Höhe

der gewünschten Dicke der Asphalttschicht gleich ist. Die Masse wird mit Streichbrettern ausgestrichen und dann mit hölzernen oder eisernen Walzen geglättet. Diese Walzen laufen auf den die Asphalttschicht begrenzenden Eisen, sie sollen nur zur Glättung dienen, nicht aber eine Comprimirung bewirken. Sowohl beim Ausbreiten, wie auch beim Ueberwalzen soll die Masse so dicht sein, daß sie sich nicht von selbst ausbreiten kann und daß sie den Werkzeugen Widerstand beim Arbeiten leistet, ohne darum bröcklich zu sein. Man giebt zu diesem Zwecke während des Ausbreitens und Walzens noch etwas feine Füllung hinzu.

Ist ein Streifen fertig, so wird das eine Flacheisen weggenommen und weiter aufgestellt, um so den zweiten Streifen zu bilden; am besten ist es, die einzelnen Streifen an der Hausseite zu beginnen und in der Breite des Trottoirs nach der Randseite zu auszubreiten.

Die größte Schwierigkeit wird bei den Mastix-Trottoirs durch die Stoßfuge der einzelnen Streifen und durch den Ausschnitt bei Reparaturen verursacht, an mangelhafter Verbindung der Fugen gehen viele Anlagen zu Grunde. So lange der Mastix heiß ist, ist die Ansetzung eines zweiten Streifens leicht zu vereinigen, besonders, wenn man noch über die Fuge etwas ganz heißen Mastix legt und diesen einwalzt. Ist aber der Mastix bereits erkaltet, so muß man die zu verbindende Kante mit ganz heißem Mastix belegen und einige Zeit sich erhitzen lassen, sodann wird dieser Aufguß abgenommen, in den Kessel zurückgelegt und die Fugenverbindung hergestellt. Das Ueberstreichen der erkalteten Kante mit heißem Eisen ist schädlich und verursacht Zerstörung des Materials. In jedem Falle ist die Oberfläche der Kante vor Herstellung der Fuge gut zu reinigen.

Ist die Fuge schlecht gemacht, so öffnet sie sich bei Witterungswechsel in Folge der ungleichmäßigen Spannung sehr leicht in den zwei neben einander liegenden Streifen, oder bekommt schon nach einigen Stunden Risse. Ist jedoch die Fuge gut verbunden, so ist die natürliche Elasticität des Mastix genügend, um die Wirkung der ungleichen Spannungen auszugleichen. An allen Stellen, wo Mastixpflaster mit Stein oder Mauerwerk verbunden wird, muß man stets den einfachen Anstoß an die Fläche vermeiden; bei Steinpflaster muß der Stein an der Kante wenigstens bis auf 3 cm Breite und  $1\frac{1}{2}$  der Asphalttschicht stark ausgemeißelt werden, um so dem Mastix einen guten Anschluß zu geben, wobei der Mastix die Stoßfuge zwischen Betonunterlage und Stein verdeckt. Bei Mauerwerk ist zum mindesten der Mörtelanwurf abzunehmen und der Mastix bis in die Fugen des Mauerwerks zu pressen, worauf der Mörtelanwurf nach Herstellung des Trottoirs bis auf die Mastixschicht stoßend, sorgfältig herzustellen ist. Besser ist es noch, wenn man in das Mauerwerk eine Rinne schneidet, deren Breite noch über die Trottoirfläche reicht; diese Rinne wird gut mit Mastix ausgepicht und mittelst des Streichbrettes mit dem Mörtelanwurf gleichgestrichen, sodann legt man, ehe der Mastix in der Mauer erkaltet, das Trottoir.

Asphalt-Beton. Der Asphalt-Beton ist eine Mischung von grobem zerschlagenem Kies, zerschlagenen

Steinen mit Mastix und wird auf ähnliche Weise fabricirt, wie das Material für die Trottoirs. Er dient namentlich zu Fundamentirungen an sehr feuchten Orten, in Form großer Blöcke bei Hafenbauten. Gegen die Einwirkung des Meerwassers ist er bedeutend widerstandsfähiger als irgend ein hydraulischer Cement.

Die Füllung kann aus schwerem Geröll oder zer Schlagenen Steinen bestehen und soll derart gemengt sein, daß zwei Drittel Mastix und ein Drittel Füllung gut vereinigt wird; es sollen hierbei die Steine nur so weit vom Mastix umhüllt sein, daß zwischen denselben so viel Mastix sich befindet, wie zur Verkittung derselben erforderlich ist. Scharfkantige Füllung ist immer abgerundetem Kiese vorzuziehen, zweckmäßig ist es, neben der groben Füllung aber 5 Proc. Sand und 5 Proc. feine Füllung anzuwenden. Neben dieser Zumischung von Sand und feiner Füllung nimmt man die Verhältnisse folgendermaßen:

Mastix . . . . .	95 Th.
Erdharz . . . . .	5 "
Stein . . . . .	150 "

**Gewalzte oder comprimierter Asphalt.** Die Erfindung dieses jetzt allgemein für die Herstellung von befahrenen Straßen angewandten Verfahrens rührt von dem Ingenieur A. Merian in Basel her. Der zu verwendende Asphaltstein wird am Ort der Gewinnung auf eigenen Mühlen zu feinem Pulver zermahlen und an der Verwendungsstelle in eisernen Behältern, um ihre Achse über einem Feuer sich drehenden Cylindern, oder in flachen, von unten geheizten Kästen auf eine Temperatur von 140° C. gebracht. Eine Erhitzung über 140° ist nicht rätlich, da das Pulver sonst zum Comprimiren untauglich wird, indem das Erdharz zu flüssig wird, sich an einzelnen Stellen von der Gesteinsmasse trennt und theilweise ausfließen kann, während es sich an anderen Stellen dann zu sehr anhäufen würde. Das heiße Pulver wird in Schubkarren von dem Erhitzungsapparate zu der zu bedeckenden Straße transportirt.

Die Ausbreitung des heißen Asphaltes auf der vorbereiteten, festen, möglichst glatten, trockenen, genau nach der Form der Straßenanlage gearbeiteten Unterlage geschieht mittelst gewärmter Schaufeln und an Stangen befestigter Streichbretter, nachdem vorher die grobkörnige, 20 cm starke Betonunterlage mit feinem Cementmörtel verputzt und, wenn nöthig, künstlich getrocknet ist.

Die Asphalttschicht verdichtet sich durch das spätere Walzen um circa 40 Proc., es muß daher das Pulver in solcher Menge aufgetragen werden, daß die ursprüngliche Schicht um ein Fünftel stärker als die beabsichtigte Dicke des fertigen Pflasters ist. Bei Straßen, welche voraussichtlich einem starken und schweren Verkehr ausgesetzt sind, kann die Anschüttung auch um 50 Proc. stärker als das definitive Pflaster genommen werden, da der schwere Verkehr die Comprimierung noch bis zu einer gewissen Grenze fortsetzt und da der Asphalt erst dann zur Ruhe kommt, wenn er eine dem Verkehr entsprechende Dichtigkeit erlangt hat. Für stark befahrene Straßen genügt eine Schüttung des Pulvers von 7 cm Stärke.

Beim Ausbreiten müssen alle im Asphalt etwa enthaltenen fremden Bestandtheile, als Holz, Eisen, Stroh, Steine, sorgfältig entfernt werden, da nichts das fertige Pflaster so leicht dem Verderben entgegenführt, wie jene Gegenstände.

Nie sollte mehr Material ausgebreitet werden, als während einer halben Stunde comprimirt werden kann, daher darf auch kein ausgebreitetes Material für den nächsten Tag uncomprimirt bleiben, mit Ausnahme eines Streifens von 3 bis 5 cm Breite an der Stelle, wo die Arbeit unterbrochen wird.

Das Comprimiren geschieht auf zweierlei Weise, entweder durch Stampfen oder durch Walzen. Die Arbeit des Stampfens oder Walzens beginnt stets an der Randseite des Trottoirs. Wird die Stampfmethode angewandt, so wird erst dieser Streifen mit länglichen Handstampfen, Stößeln, niedergestampft. Die dazu dienenden Stößel haben unten eine 20 bis 25 cm lange und 5 bis 6 cm breite Fläche. Ist der Rand eingestampft, so wird die ganze übrige Fläche mittelst runder, flacher Stößel verdichtet. Ueber die so eingestampfte Fläche wird, so lange sie noch warm ist, heißes Asphaltpulver gestreut und mit dem Stößel die Unebenheiten ausgeglichen. Endlich wird das Ganze noch überwalzt, um größere Gleichförmigkeit der Pflasterschicht herzustellen.

Will man die Verdichtung durch Walzen vornehmen, so beginnt man, wie beim Stampfen, am Rande, die übrige Fläche wird aber nach der Breite der Straße gewalzt, wobei man nach einander immer schwerer werdende Cylinder anwendet. Zum ersten Walzen bedient man sich eines Cylinders von 200 kg, worauf ein Cylinder von 700 bis 800 kg folgt, um dann schließlich noch mit einem solchen von 1500 kg Gewicht zu walzen; die Cylinder werden während des Gebrauchs innen geheizt.

Von den zwei Methoden der Comprimierung dürfte die durch Stampfen die bessere sein, sie hat nur den Uebelstand, daß sie, um gut ausgeführt zu werden, eine große Anzahl von geübten und zuverlässigen Arbeitern erfordert; bei dem Mangel an letzteren giebt man meist dem Walzen den Vorzug, da eine gut gewalzte Asphaltstraße immer bedeutend besser als eine schlecht gestampfte ist. Es wäre jedoch ein entschiedener Fehler, wenn man, wie es geschehen ist, die ganze Masse gleich mit der schwersten Walze auf die erforderliche Dicke verdichten wollte, da solche Pflasterungen nie gleichförmig werden, sondern rasch zu Grunde gehen. Zweckmäßig verbindet man beide Methoden. Ist der Asphalt mit dem Nichtscheite abgezogen und überall gleichmäßig vertheilt, so werden erst die Fugen, das heißt die Anschlüsse an die Bordschwelle, den alten Asphalt oder das Steinpflaster, mittelst der in offenen Korbkörben stark erhitzten Fugeneisen angestampft. Sobald dies geschehen, wird mit Stampfen von runder Form und circa 25 kg Gewicht das Asphaltpulver vorsichtig und gleichmäßig zusammengedrückt, um für die darauf folgenden Walzarbeiten eine schon einigermaßen feste Decke zu haben, die ein Verschieben des Asphaltes nicht mehr zuläßt. Hierauf befährt man behufs stärkerer Comprimierung den Asphalt mit Walzen im Gewicht von 400 bis 900 kg, die in ihrem Inneren zur Erwärmung des Mantels einen

Rohrkorb enthalten, und nimmt dann die letzte Comprimirung durch Menschenhand mittelst Stampfen wieder auf, indem man durch eine Colonne von 5 bis 10 Arbeitern gleichmäßig und mit zunehmendem Kraftaufwande jede noch bemerkbare Erhebung vollends beseitigen läßt. Die Fläche, die noch eine gewisse Rauheit zeigt, wird schließlich mit dem Bügeleisen, einem gebogenen 25 kg schweren Eisen an langem Stiel durch öfteres Herüberfahren desselben und unter Anwendung von Druck gedichtet. Damit ist die Arbeit beendet und die Straße kann nach einer Abkühlung von wenigen Stunden dem Verkehr übergeben werden.

Wird die Arbeit für mehrere Stunden unterbrochen, so läßt man an der Anschlußante einen Streifen ungestampft, welcher bei Wiederaufnahme der Arbeit zu entfernen ist. Man belegt den Rand des gestampften Asphalttes zum Anwärmen mit heißem Pulver, läßt es etwa eine halbe Stunde liegen, nimmt es dann wieder fort, füllt sogleich auf und stampft die Fuge ein; nur auf diese Weise ist eine Fuge herstellbar, die nach der geschehenen Arbeit keine merkbare Spur zurückläßt. — Ein Bestreichen des Randes mit heißem Eisen zur Erweichung des erkalteten Materials, sowie das Einstampfen des zuerst aufgeschütteten Materials ist unbedingt zu vermeiden; im ersteren Falle könnte das bereits gestampfte Material leicht schmelzen, im zweiten Falle würde der Rand nicht genügend erwärmt werden, um sich mit dem neuen Material zu verbinden.

Das Material, welches zur Herstellung der Fahrstraßen sich am besten bewährt hat, ist der Asphalt von Val de Travers und der von Kagusa auf Sicilien. Seyffel-Asphalt enthält zu wenig Bindestoff, der von

Vimmer zu viel; der letztere ist nicht für diese Verwendung geeignet.

Verwendungen der verschiedenen Arten des Asphalts. Fahrstraßen und alle solche Localitäten, wo ein sehr lebhafter Verkehr von schwerem Fuhrwerk stattfindet, belegt man am besten mit comprimirtem Asphalt, da dieser die größte Widerstandsfähigkeit besitzt. Es hat diese Pflasterung der Fahrstraßen ihre großen Vorzüge in Betreff der Reinlichkeit, des bequemen und fast geräuschlosenfahrens und ihrer Dauerhaftigkeit vor allen übrigen Pflasterungsarten. Bei gleich guter Unterhaltung und Ausbesserung besitzt das Asphaltpflaster gleiche oder größere Dauerhaftigkeit, wie das beste Granitpflaster. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Granitpflaster unter den günstigsten Verhältnissen 15 Jahre dauert, während der comprimirte Asphalt vom Val de Travers 19 Jahre, Seyffel 15 Jahre aushält; über Vimmer-Asphalt liegen noch keine fünfzehnjährigen Beobachtungen vor, es ist aber wahrscheinlich, daß er in der Fahrbahn nicht 12 Jahre aushält. Die Herstellungskosten des Asphaltpflasters sind immer hoch, doch sind keine allgemein verwendbaren Vergleiche zwischen den Kosten von Asphalt und Granit anzustellen, da die einen wie die anderen an den verschiedenen Orten in Folge der Transportkosten der Materialien ungemein wechselnd sind. Die Herstellung und Unterhaltungskosten der Asphaltpflasterung an mehreren Orten, berechnet pro Quadratmeter Oberfläche, inclusive Legung einer 25 cm starken Betonunterlage, jedoch ohne Erdarbeit und ohne Festwalzen des Unterbettes, stellen sich nach Videcky (1873) folgendermaßen in Francs:

	Fahrstraßen von comprimirtem Asphalt		Trottoirs von comprimirtem Asphalt		Trottoirs von gegossenem Asphalt	
	Anlage Frcs.	Unterhaltung Frcs.	Anlage Frcs.	Unterhaltung Frcs.	Anlage Frcs.	Unterhaltung Frcs.
London . . . . .	24,52	2	12,75	2	6,50	0,65
Paris . . . . .	15	1,50	8	1,50	5,70	0,325
Lyon . . . . .	12	1,30	6,50	1,30	5	0,40
Bordeaux . . . . .	11,50	1,30	6	1,30	4,70	0,40
Veit . . . . .	27,90	1,10	20,92	—	10,50	0,30
Wien . . . . .	27,50	1,10	15,50	1,10	10,30	0,30

Der Asphalt-Mastix findet seine beste Verwendung zum Belegen der Trottoirs und solcher öffentlichen Plätze, die dem Verkehr mit Fuhrwerk verschlossen sind. Zur Verschönerung des Aussehens der Oberfläche kann man dieselben durch Einstampfen farbiger Massen verzieren oder durch bestimmte Abgrenzungen solcher farbigen Massen Zeichnungen, Mosaiks darauf anbringen. Für weiße Farben eignen sich gemahlene Porzellanscherben, Marmorabfälle, für Roth gebrannter rother Thon, für Gelb feiner Flußsand zc.

An sehr sonnigen Orten legt man am besten eine doppelte Schicht Mastix, von denen die erste etwas flüssiger als die zweite genommen wird.

Fundamentirungen an feuchten Orten, sowie Wasserbauten, werden mit Blöcken von Asphaltbeton ausge-

führt, und da, wo sie über das Erdreich oder die höchste Wasserlinie hervorragen, mit einer Schicht von Mastix-Asphalt überdeckt.

Sonstige Verwendungen des Asphalts. Außer den bereits angeführten findet der Asphalt noch mancherlei Verwendung. So zur Anfertigung von wasserdichten Röhren zu Gas- und Wasserleitungen, die von Chameroi in Paris eingeführt wurden. Er verfertigt zuerst Röhren von Eisenblech oder Gußeisen und umgibt diese mit einem Ueberzuge von Asphalt. Huter stellte Röhren von Glas dar, die mit Asphalt bekleidet wurden, um sie vor dem Zerbrennen zu schützen. Diese werden in großem Maßstabe in den Glashütten von Rive und Sier in Frankreich fabricirt und ebenfalls als Leitungsröhren für Gase und Flüssigkeiten gebraucht.

In England nahm der Graf Dundonald 1851 ein Patent nicht allein für die Verfertigung von Röhren aus dem Bitumen von Trinidad, sondern auch für die Fabrikation von Säulen, Pfeilern, Piedestals u. s. w. In Verbindung mit Zeugstoffen wendet er es an, um den Boden der Schiffe dicht zu machen, und legt es dann zwischen das Holz und den Metallbeschlag. Asphaltpapier, auf der einen, oder auf beiden Seiten mit geschmolzenem Asphalt bestrichenes Papier, wird als wasserdichte Umhüllung von zu verpackenden Gegenständen, oder zum Belegen von feuchten Wänden gebraucht. Saloureau<sup>1)</sup> fertigt aus Asphaltpapier, durch vielfaches Ueberwickeln, Röhren an, die angeblich einen von innen nach außen wirkenden Druck von 35 Atm. widerstehen sollen. Asphaltpappe wird vielfach zum Belegen von Dächern benutzt. Zur Herstellung solcher Pappe wird nach Ismer<sup>2)</sup> (D. R. P. 14989) eine Watte aus Hanf, Jute oder ähnlichen Fasern auf einer Krempelmaschine angefertigt, diese dann auf einer Papierunterlage zu dem Tränkungsgefäß geführt, beim Verlassen desselben zwischen Walzen gepreßt und mittelst feucht erhaltener Satinirwalzen gekühlt und geglättet. Neuerdings hat man aus dem Bergtheer von Bechelbrom durch Destillation Leuchtöle gewonnen<sup>3)</sup>.

**Künstlicher Asphalt.** Bei dem hohen Preise des natürlichen Asphalts erkert man denselben häufig durch ein billigeres Material, durch das aus verschiedenen Theeren, vorzugsweise Steinkohlentheer, dargestellte Pech, welches bei der Destillation des Theeres als Rückstand verbleibt. Ein anderes Material wird bei der Fabrikation des Paraffins als Nebenproduct gewonnen. Soll das Pech zur Darstellung von Asphaltmastix dienen, so läßt man es aus dem Destillationsapparat in einen gußeisernen Kessel fließen, worin es durch ein schwaches Feuer im Fluß erhalten wird. Als mineralischen Zusatz wendet man gewöhnlich Kreide an. Diese wird vorher gröblich gemahlen und gesiebt, um die zu großen Stücke zu entfernen, und dann in einem aus eisernen Platten construirten Ofen scharf getrocknet. Die in den Poren der Kreide enthaltene Luft wird hierdurch bedeutend ausgedehnt und die Feuchtigkeit ausgetrieben. Indem das noch heiße Pulver in das flüssige Pech eingetragen wird, dringt dieses beim Erkalten in die Räume ein und vermittelt so ein kräftiges Zusammenhalten der ganzen Masse. Der fertige Kitt wird entweder in be-

liebige eiserne Formen gegossen und nachher aus diesen herausgeschlagen, oder in Platten gefornrt. 1000 Th. Theer liefern bei der Destillation ungefähr 200 bis 210 Th. flüchtige Oele und 40 bis 50 Th. Wasser. Es bleiben demnach nahe an  $\frac{3}{4}$  des angewandten Theeres in Form von Pech zurück.

Wenn man einen bituminösen Kalkstein zu seiner Verfertigung hat, so kann man diesen statt der Kreide anwenden, nachdem er zuvor ebenfalls geröstet, gemahlen und gesiebt ist; er wird gleichfalls warm in das heiße Pech eingetragen. In manchen Gegenden zieht man einen Zura-Kalkstein selbst der Kreide vor. Außer der Kreide oder dem Kalkstein fügt man feinkörnigen Flußsand zum Kitt. Dieser wird zugesetzt, sobald die Kreide gehörig von dem Pech durchdrungen ist, und trägt wesentlich zur Dauerhaftigkeit des damit dargestellten Pflasters bei.

Es ist eine wesentliche Hauptsache bei der Darstellung des Kittes, daß die Substanzen auf das Innigste vermengt werden. Dieses kann nur geschehen, wenn die Masse während des Schmelzens fortwährend in Bewegung erhalten wird. Es ist daher unerläßlich, daß während der Dauer der ganzen Operation wenigstens ein Arbeiter damit beschäftigt ist, den Brei mit einem eisernen Spatel umzurühren. Dieses ist um so nothwendiger, da die unteren Schichten, wenn es unterbliebe, zu stark erhitzt werden und verbrennen würden. Zweckmäßiger und vollkommener als durch Handarbeit erreicht man die Mischung des Pechs mit dem zu verbindenden Material mittelst eines von Baboneau, Techniker der Bal de Travers-Compagnie, construirten Apparates. Er besteht aus einem eisernen tragbaren Ofen mit Kessel, in dem sich ein Rührapparat befindet. Der Kessel ist oben verschließbar und mit einem Ableitungsrohre versehen, durch welches die entweichenden Dämpfe ins Feuer gelangen und dort verbrannt werden. Durch diesen Apparat wird daher nicht allein der Vortheil der vollständigsten Mischung erzielt, sondern außerdem wird auch die große Unannehmlichkeit, lästig fallende Dämpfe zu haben, vermieden.

Der aus Steinkohlentheer dargestellte künstliche Asphalt ist bedeutend wohlfeiler als der natürliche und wird häufig statt jenes verwandt. In Bezug auf Qualität, auf Festigkeit, Dauerhaftigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse sind beide jedoch sehr verschieden. Während der natürliche Asphalt einen hohen Grad von Zähigkeit besitzt und daher bei dem Wechsel der Temperatur in den verschiedensten Jahreszeiten wenig leidet, sieht man den künstlichen Asphalt bald zerbröckeln und zerreißen. Stohmann.

<sup>1)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1873, S. 772.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1881, S. 947.

<sup>3)</sup> Polyt. Journ. 264, 336.

## Barium.

Symbol Ba. Atomgewicht 137.

Wahrscheinlichste Zahl des Atomgewichts nach Lothar Meyer u. Seubert 136,86.

**Geschichtliches.** Die Entdeckung des Bariums und seiner in der Natur vorkommenden Verbindungen gehört der neueren Zeit an. Des jetzt unter dem Namen Schwerspath allgemein bekannten Minerals wird zuerst im Jahre 1602 erwähnt und zwar von einem Schuster, Vincentius Casciorolus<sup>1)</sup> in Bologna, welcher die Entdeckung machte, daß dieses Mineral durch Glühen mit Firniß und Kohlenstaub die Eigenschaft erlangt, phosphorescirend zu werden. Die so zubereiteten Steine wurden als Lapis solaris oder Bologneser Steine von Bologna versandt. Die Zusammensetzung des Schwerspaths erkannte man aber nicht und noch um 1760 wußte man darüber nichts Weiteres, als daß es Margaph gelungen war, daraus durch Glühen mit Kohle Schwefelleber darzustellen, woraus derselbe folgerte, daß im Schwerspath Schwefelsäure enthalten sein müsse.

Die Baryterde entdeckte Scheele 1774, er fand sie jedoch nicht im Schwerspath, sondern in einem barythaltigen Braunstein. Kurze Zeit darauf wies sie Gahn im Schwerspath nach.

Bergmann und Lavoisier erklärten den Baryt für das Dryd oder den Kalk eines Metalls, ohne in dessen das Metall isoliren zu können.

Berzelius und Pontin und fast gleichzeitig Davy erhielten im Jahre 1808 die Verbindung des Quecksilbers mit dem Metall Barium, und Davy zerlegte das Amalgam zuerst durch Destillation, wobei das neue Metall zurückblieb. Bunsen und Matthiesen lehrten die Reduction des Bariums aus geschmolzenem Chlorbarium durch den galvanischen Strom.

Bergmann führte den Namen Schwererde, Terra ponderosa, ein, nach dem Vorkommen im Schwerspath. Guytonde Morveau leitete von βαρύς schwer den Namen Barote ab, der später in Baryt verwandelt wurde, und nach diesem erhielt das daraus abgeschiedene Metall den Namen Barium oder Barium.

**Vorkommen.** Das metallische Barium kann sich nie in der Natur finden, weil es eines der am leichtesten oxydirbaren Elemente ist. Von Barytsalzen kommt namentlich das schwefelsaure Barium, Schwerspath, in großen Lagern vor, außerdem, jedoch nicht in so ausgedehnten Massen, das kohlen-saure Barium oder Witherit. Von seltener vorkommenden Mineralien ist der Barytocalcit von Alston Moore, nach Brooke kohlen-saures Barium-Calcium; der Barytocalcit von Yorkshire, nach Thomson schwefelsaures Barium-Calcium; der Baritocölestin, schwefelsaures Barium mit variablen Mengen von schwefelsaurem Strontium

und endlich der Barytharmotom, ein wasserhaltiges Baryt-Thonerde-Silicat, zu erwähnen. Wenngleich das Vorkommen des Baryts im Allgemeinen ein localisirtes zu nennen ist, so scheint er sich doch verbreiteter zu finden, als man gewöhnlich annimmt, und es ist vielleicht der Baryt ein häufiger Begleiter des Kalkes. Lutterforth wies Baryt im bunten Sandstein der Gegend von Göttingen nach, nachdem Eckard Baryt in der Asche des auf diesem Sandstein gewachsenen Buchenholzes gefunden hatte.

**Barium.** Darstellung und Eigenschaften. Berzelius und Pontin stellten zuerst das Bariumamalgam durch galvanische Zersetzung des Barythydrats dar, wobei der negative Pol in Quecksilber tauchte, mit welchem sich das Metall zu Amalgam verband.

Davy destillirte dieses Amalgam in gebogenen, zugegeschmolzenen, mit Steinölbampf gefüllten Röhren von Glas oder Eisen, wobei das Quecksilber sich in dem kälteren Schenkel condensirte, während das Barium zurückblieb. In neuerer Zeit ist das Barium von Bunsen, Matthiesen, Crookes, Caron, Beketoff dargestellt worden.

Nach Bunsen<sup>1)</sup> gelingt die Reduction des Bariums leicht durch Anwendung eines galvanischen Stromes von großer Dichtigkeit. Er wendet dazu eine Zersetzungs-zelle an, in welcher der eine Pol durch die innere Hohlfläche eines mit Salzsäure gefüllten Kohlentiegels gebildet wird, welcher sich in einem Porzellantiegel befindet und mittelst eines Wasserbades heiß gehalten wird. Eine in diesem Kohlentiegel stehende, zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit bestimmte kleine Thonzelle enthält als zweiten Pol einen amalgamirten Platindraht, an dessen Oberfläche der radial von den Tiegelnwänden ausgehende Strom zu einer großen Dichtigkeit zusammengedrängt wird. Wendet man zur Zersetzung einen Brei von feingeriebenen Chlorbarium-Kristallen, die mit salzsäurehaltigem Wasser angerührt sind und auf 100° erhitzt werden, an, so läßt sich leicht das Amalgam in Mengen erhalten. Das so gewonnene Bariumamalgam ist fest und krystallinisch; es erhitzt sich an feuchter Luft bedeutend unter Abscheidung von Barythydrat. Wird es in einem ausgeglühten Kohlenschiffchen im Wasserstoffstrome erhitzt, so bleibt das Barium als eine poröse, aufgeblähte Masse zurück, in deren Blasenräumen oft eine silberweiße, metallglänzende Oberfläche sichtbar ist.

Freij<sup>2)</sup> erhielt, wenn das nach Bunsen's Verfahren gewonnene Amalgam in schmiedeeisernen Retorten bei sehr hoher Temperatur destillirt wurde, zusammenge-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 92, 248.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 183, 368.

<sup>1)</sup> Kopp, Geschichte d. Chem. 4, 42.

sinterter Massen von Barium, deren Gewicht mehr als 100 g betrug.

Matthiesen<sup>1)</sup> reducirt die Metalle der alkalischen Erden, also das Calcium, Barium, Strontium, aus den geschmolzenen Chloriden bei schwacher Glühhitze. Wasserfreies Chlorbarium wird mit Salmiak gemischt und im heftigen Tiegel geschmolzen. Ein kleiner Porzellantiegel und eine darin befindliche Thonzelle wird mit dem geschmolzenen Salze gefüllt, so daß die Thonzelle etwa einen Finger breit höher als der Tiegel damit angefüllt ist; die Thonzelle ist von einem als positiver Pol dienenden Eisenblechcylinder umgeben und in die Thonzelle taucht ein sehr dünner kurzer Eisendraht, welcher an einem dickeren befestigt ist und sammt diesem, bis auf das unten hervorragende kurze Stück, von einer irdenen Pfeifenröhre umgeben ist. Die Temperatur wird so regulirt, daß die in der Thonzelle enthaltene Masse oberflächlich eine erstarrte Kruste bildet, um unter derselben das reducirte Metall zurückzuhalten und vor der Verbrennung zu schützen. Als Erreger des galvanischen Stroms wird eine Batterie von sechs Bunsen'schen Elementen angewendet. Man erhält dabei das Barium nicht in größeren Massen, sondern als ein fein vertheiltes Pulver, weil es bei der Ausscheidung sofort auf die Thonerde und Kieselsäure der Pfeifenröhre einwirkt und seine Kügelchen sich dabei mit einer Schicht von Baryt umgeben, welche das Zusammenschmelzen hindert. Das pulverförmige Barium ist messinggelb, zerlegt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und oxydirt sich an der Luft rasch. Wird an der Stelle des Eisendrahts ein Platindraht als negativer Pol angewandt, so bildet sich eine gelbe spröde Legirung von Platin und Barium, welche Wasser langsam zerlegt und dabei fein vertheiltes Platin zurückläßt.

Nach Crookes<sup>2)</sup> läßt sich Bariumamalgam leicht darstellen, indem man eine gesättigte Lösung von Chlorbarium mit Natriumamalgam bei 93° zerlegt, das Bariumamalgam mit frischer Chlorbariumlösung kocht, mit Wasser knetet und durch Abpressen von ungebundenem Quecksilber befreit. Es bildet so eine feste krystallinische Masse, die durch Glühen im Glasrohr in einer Wasserstoff-Atmosphäre von Quecksilber befreit wird.

S. Kern<sup>3)</sup> zerlegt trockenes Jodbarium im eisernen Tiegel mit der äquivalenten Menge von Natrium. Die Umsetzung erfolgt beim Erhitzen unter Feuererscheinung und es bleibt ein Gemenge von Barium und Jodnatrium zurück, aus welchem das Metall durch Quecksilber ausgezogen wird.

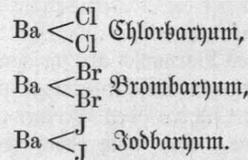
Ob die nach den verschiedenen Methoden aus Bariumamalgam dargestellten Producte reines Barium gewesen sind, erscheint nach Angaben von Donath<sup>4)</sup> zweifelhaft, da derselbe in verschiedenen Proben, auch in solchen, welche im Porzellanrohr nahe zur Weißgluth erhitzt waren, noch 62 bis 77 Proc. Quecksilber fand.

Legirungen von Barium mit Wismuth lassen sich nach Caron<sup>1)</sup> darstellen, indem man zunächst eine Legirung von Wismuth und Natrium bereitet und diese auf rothglühendes geschmolzenes Chlorbarium wirken läßt. Man erhält dadurch eine krystallinische Metallmasse, welche auf 28 Th. Barium 72 Th. Wismuth enthält. Eine Legirung von Zinn mit Barium erhält man, indem man kohlensaures Natrium, Kohle, Chlorbarium und staubfein zertheiltes Zinn so lange erhitzt, bis sich keine Natriumdämpfe mehr entwickeln. Diese Metalllegirungen werden durch Hitze nicht zerlegt. In Wasser wird das Barium unter Wasserstoffentwicklung oxydirt, wobei das andere Metall sich als Pulver ausscheidet.

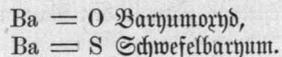
Eine Legirung von Aluminium und Barium erhält man nach Beketoff<sup>2)</sup>, indem man wasserfreien Baryt mit etwas Chlorbarium mischt, zum Schmelzen erhitzt und Aluminium zufügt. Die Legirung bildet eine großstrahlige Metallmasse, von etwas dunklerer Farbe als Aluminium, die auf einigen Flächen gelblichen Reflex zeigt und bis 33 Proc. Barium enthält. Sie zerlegt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, aber ohne demselben alkalische Reaction zu ertheilen, wahrscheinlich weil mit dem Barium gleichzeitig das Aluminium oxydirt wird und der Baryt mit der Thonerde eine unlösliche Verbindung eingeht.

**Verbindungen des Bariums.** Das Barium ist ein zweiverthiges Element. In seinen Verbindungen fähigt es daher zwei Verwandtschaftseinheiten anderer Elemente und vereinigt sich mit je 2 Atomen einwerthiger Elemente oder mit 1 Atom eines zweiverthigen Elementes zu gesättigten Verbindungen.

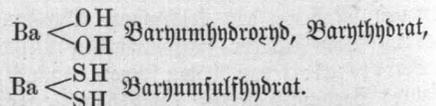
Mit den einwerthigen Elementen Chlor, Brom, Jod giebt es die Verbindungen:



Bei der Vereinigung mit den zweiverthigen Elementen Sauerstoff und Schwefel entsteht:



Mit den Atomgruppen OH und SH, worin eine Affinität des Sauerstoffs resp. Schwefels durch den einwerthigen Wasserstoff gesättigt ist, vereinigt das Barium sich derart, daß je 1 Atom Barium 2 dieser Atomgruppen aufnimmt:



Mit dem zweiverthigen Sauerstoff geht das Barium eine weitere Verbindung ein, in welcher auf 1 Atom

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 93, 277; Chem. Soc. Quaterly Journ. 8, 294; Jahresber. d. Chem. 1855, S. 323.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1862, S. 126.

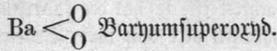
<sup>3)</sup> Jahresber. Chem. 1875, S. 198; Jahresber. d. Chem. Technol. 1875, S. 1.

<sup>4)</sup> Chem. Gef. Ber. 12, 745.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 111, 114.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 110, 374.

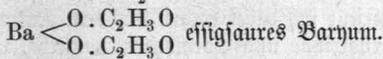
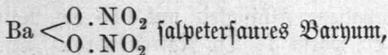
Baryum 2 Atome Sauerstoff kommen, in der also die Affinitäten des Sauerstoffs nur zur Hälfte durch die Affinitäten des Baryums gesättigt werden, es ist das



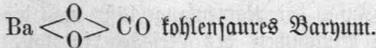
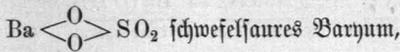
Diese Verbindung ist eine der lockersten Art, der geringste Anstoß genügt schon, sie zu zertrümmern, derartig, daß die Hälfte des Sauerstoffs abgespalten wird und dann eine gesättigte Verbindung entsteht.

Die Verbindungen mit den sogenannten Sauerstoff-säuren leiten sich von dem Barythydrat ab, in welchem bei der Bildung der Salze je 1 Atom Wasserstoff der OH-Gruppen durch ein einwerthiges oder beide Atome Wasserstoff beider OH-Gruppen durch ein zweiwerthiges Säureradical ersetzt werden.

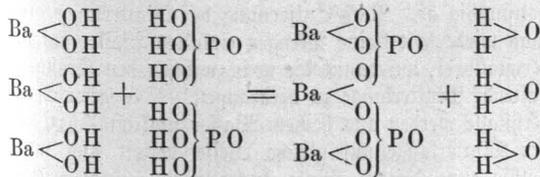
Aus der Verbindung mit einbasischen Säuren geht auf diese Weise hervor:



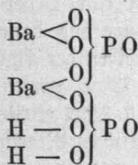
Zweiwasische Säuren liefern Salze folgender Art:



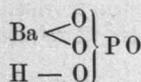
Bei der Zweiwerthigkeit des Baryums kann eine neutrale Verbindung mit einer dreibasischen Säure nur so zu Stande kommen, daß 3 Atome Baryum oder 3 Mol. Barythydrat mit 2 Mol. einer solchen Säure zusammen-treten. Der neutrale phosphorsaure Baryt entsteht daher folgendermaßen:



Wirken 2 Mol. Barythydrat und 2 Mol. einer drei-basischen Säure, z. B. Phosphorsäure, auf einander ein, so entsteht ebenfalls eine gesättigte Verbindung. Diese enthält dann aber noch 2 At. vertretbaren Wasserstoff oder 2 OH-Gruppen:

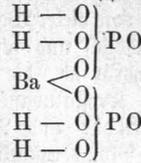


Dieselbe Verbindung kann auch aufgefaßt werden als:



Läßt man 1 Mol. Barythydrat auf 2 Mol. Phos-phorsäure wirken, so erhält man eine dritte gesättigte

Verbindung, in welcher aber noch 4 Atome vertretbaren Wasserstoffs oder 4 OH-Gruppen enthalten sind:



**Baryumoxyd, Baryt, Aetzbaryt, Ba O.** Der reine Baryt bildet sich beim Glühen des salpetersauren Baryums, des jodsauren Baryums, beim Glühen von kohlen-saurem Baryum bei Gegenwart von Kohle, aus dem schwefelsauren Baryum, wenn man dieses zum Weißglühen erhitzt und Wasserdampf darüber leitet. Am leichtesten erhält man ihn rein, indem man reines salpetersaures Baryum anfangs gelinde erhitzt, wobei es schmilzt und unter Entwicklung von Untersalpetersäure-dämpfen stark aufschäumt und, nachdem die Zersetzung nahezu beendet ist, wieder fest wird. Alsdann wird bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Das Schmelzen und Auf-schäumen macht diese Operation lästig, indem zu ver-hältnismäßig kleinen Mengen sehr große Tiegel an-gewendet werden müssen. Es ist daher zweckmäßiger, wenn man nicht auf einmal die Gesamtmenge des salpetersauren Baryums zersetzt, sondern es in mehreren Operationen ausführt. Ein Tiegel von heftigem Thon wird zwischen Kohlen zum Rothglühen gebracht und als-dann eine kleine Menge salpetersaures Baryum mit einem Löffel eingetragen. Dieses kommt sofort zum Schmelzen und zersetzt sich rasch. Sobald das Auf-schäumen beendet ist, fügt man wieder einen Löffel voll hinzu u. s. f., bis allmählich die ganze Menge zersetzt ist, worauf man erst bis zum stärksten Glühen erhitzt, um die letzten Spuren der salpetrigen Säure auszutreiben.

Der so dargestellte Aetzbaryt bildet eine lockere, leicht zerreibliche Masse von 5,52 spec. Gew. (Brügel-mann<sup>1)</sup>, die nur vor dem Knallgasgebläse oder im stärksten Eisenfeuer schmilzt. An feuchter Luft bläht er sich auf und zerfällt, ähnlich wie der Aetzkalk, wobei ein Gemenge von Barythydrat und kohlen-saurem Baryum entsteht. Beim Glühen in Thontiegeln nimmt er immer etwas Kieselsäure und Thonerde, nebst Spuren von Eisenoxyd auf und ist mit diesen verunreinigt. Wendet man zur Zersetzung des salpetersauren Baryums Platintiegel an, so werden diese angegriffen und der Aetzbaryt enthält Platinoxyd. Bei sehr starker Glühitze darge-stelltes Baryumoxyd krystallisirt dimorph, regulär, wenn es aus dem salpetersauren Salz erhalten wurde, in Form von Nadeln beim Glühen des Hydrates (Brügelmann).

Nach Rammelsberg<sup>2)</sup> ist das Glühproduct des salpetersauren Baryums nicht Baryumoxyd Ba O, sondern entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Kohlen-saures Baryum, sowohl für sich wie mit Kohle gemischt, giebt seine Kohlen-säure nur bei stärkster Weiß-gluth ab.

**Barythydrat, Baryumoxydhydrat, Baryum-hydroxyd, Ba (OH)<sub>2</sub>.** Der wasserfreie Aetzbaryt ab-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 283.

<sup>2)</sup> Chem. Ges. Ber. 2, 147; 7, 542.

forbirt mit großer Begierde Wasserdampf aus der Luft. In Berührung mit wenig Wasser verbindet er sich damit unter Freiwerden von vieler Wärme. In siedendem Wasser ist er leicht löslich und scheidet beim Erkalten Krystalle von Barythydrat ab, die außer dem Hydratwasser noch 8 Mol. Krystallwasser enthalten. Nach Untersuchungen von Rose und Koad kommen auf 1 Mol. Barythydrat 9 Mol. Krystallwasser; nach Filhol nur 7 Mol.; nach Bloxam 8 Mol. Um reines Hydrat zu erhalten, braucht man nur den wasserfreien Aetzbaryt in siedendem Wasser zu lösen und die filtrirte Flüssigkeit erkalten zu lassen.

Das krystallisirte Barythydrat schmilzt bei 78,5° in seinem Krystallwasser (Rosenstiehl und Kühmann). Beim Erhitzen auf 100° giebt es 7 Mol. feines Krystallwassers ab; bei Rothgluth entweicht der Rest des Krystallwassers und es bleibt reines Barythydrat zurück, welches erst bei Weißgluth sein Wasser verliert. Nach Vinea ist es in 2 Th. siedendem Wasser löslich, wahrscheinlich ist es jedoch in jedem Verhältniß in kochendem Wasser löslich, da die schon bei 78,5° schmelzende Masse mit Wasser mischbar ist. Beim Erkalten scheidet sich fast die Gesamtmenge der gelösten Substanz in Krystallen aus. Die kalt gesättigte Flüssigkeit bezeichnet man als Barytwasser. 100 Th. Wasser lösen bei verschiedenen Temperaturen nach Kühmann und Rosenstiehl folgende Mengen, wobei der gelöste Baryt als wasserfreier Aetzbaryt, Ba O, angegeben ist.

Temperatur	Ba O in 100 Th. Wasser
0°	1,5
6	1,8
6,5	1,9
12	2,4
15,5	2,9
16	3
21	3,6
22	3,7
30	5
36	6,4
41	7,6
46	9,5
54	14
58,5	17,2
59	17,5
64	23,8
68,5	27,7
69	31,6
70	31,9
73	44,9
77	70

Die Lösung, wie die Krystalle des Barythydrats, abforbiren mit größter Begierde Kohlen Säure aus der Luft. Sie sind daher in wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren, die Lösungen am besten in mit Schutzzöhrren versehenen Flaschen. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Wie alle löslichen Barytverbindungen ist das Barythydrat giftig.

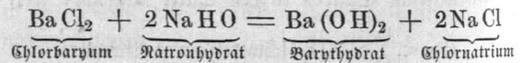
Die technische Darstellung des Barythydrats ist in neuerer Zeit in ziemlich großem Maßstabe betrieben worden. Sie wurde veranlaßt durch die Entdeckung einer Methode, nach welcher der in den Rübenzucker melassen enthaltene Zucker durch Ueberführung in Baryum Saccharat und Zersetzung des letzteren durch Kohlen Säure gewonnen werden sollte. Da aber die Zuckergewinnung

nach diesem Verfahren, wegen mancherlei Umständen und namentlich wegen der Schwierigkeit der vollständigen Abscheidung der giftigen Baryumverbindungen, wohl als aufgegeben zu betrachten ist, so hat die fabrikmäßige Production des Barythydrats viel von ihrer Bedeutung verloren.

Von den verschiedenen Darstellungsmethoden kommen folgende in Betracht:

1. Zersetzung löslicher Baryumsalze durch Alkalien;
2. Zersetzung des Schwefelbaryums durch Metalloxyde;
3. Zersetzung des kohlensauren Baryums durch Wasserdampf.

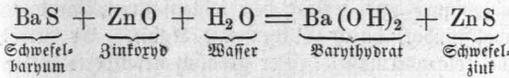
Die erste Methode ist bequem zur Darstellung in kleinem Maßstabe, in chemischen Laboratorien, wo es sich darum handelt, mit möglichst geringer Mühe rasch ein chemisch reines Präparat zu erhalten. Man löst 100 Th. krystallisirtes Chlorbaryum in seinem doppelten Gewicht Wasser, erhitzt zum Sieden und vermischt die kochend erhaltene Flüssigkeit mit 115 Th. Natronlauge von 36° B., worin 33 Th. Natronhydrat. Das Chlorbaryum zersetzt sich dabei derart mit dem Natronhydrat, daß Chlornatrium und Barythydrat entsteht, nach folgender Gleichung:



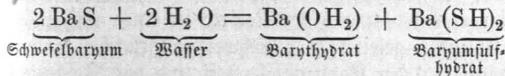
Nach Zusatz der Natronlauge läßt man die Flüssigkeit durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser rasch erkalten und vermeidet die Ausbildung größerer Krystalle durch Umschütteln. Das Barythydrat scheidet sich dabei in Form feiner Schuppen ab. Nach vollständigem Erkalten gießt man das Ganze auf einen Trichter, dessen Rohr durch einen kleinen Bunsen'schen Platintrichter verschlossen ist, und faugt die alles Chlornatrium gelöste Mutterlauge mit der Wasserluftpumpe vollständig ab. Nach Entfernung der Mutterlauge gießt man wiederholt kleine Mengen eiskaltes Wasser auf den Krystallbrei, um damit die noch zwischen den Krystallen haftende Mutterlauge zu verdrängen. Die gewaschenen Krystalle werden aus heißem Wasser umkrystallisirt, von der Mutterlauge auf gleiche Weise befreit und wenn nöthig zum dritten Male krystallisirt. Zum eigenen Gebrauch verwahrt man die Krystalle am besten im feuchten Zustande in einer luftdicht verschließbaren Flasche, um zu vermeiden, daß sie während des Trocknens Kohlen Säure aus der Luft aufnehmen. Von der genügenden Reinheit des Barythydrats überzeugt man sich, indem man eine Probe bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure und dann mit salpetersaurem Silber versetzt, Klarbleiben der Flüssigkeit zeigt Abwesenheit von Chlor an. Eine zweite Probe löst man in kochendem Wasser und leitet Kohlen Säure ein bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, erhält noch kurze Zeit im Kochen und filtrirt von dem ausgeschiedenen kohlensauren Baryt; das Filtrat muß ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen in einer blanken Platinschale verdampfen, wodurch die Abwesenheit der Alkalien nachgewiesen ist.

2. Zersetzung des Schwefelbaryums durch Metalloxyde. Das durch Glühen des schwefelsauren Baryums mit Kohle erhaltene Schwefelbaryum (S. 1258)

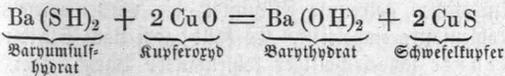
läßt sich leicht dadurch in Barythydrat überführen, daß man es mit Kupferoxyd oder Zinkoxyd und Wasser kocht, der Schwefel tritt dann mit den schweren Metallen in Verbindung, während der Sauerstoff der Dryde das Baryum, unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente von Wasser, oxydirt und in Barythydrat verwandelt. Man kann die Zersetzung durch folgende Gleichung darstellen:



Gleichzeitig verläuft, ohne aber auf das schließliche Resultat zu influiren, ein zweiter Proceß, indem das Schwefelbaryum in Berührung mit Wasser sich zersetzt und Barythydrat und Baryumsulfhydrat bildet:



Das Baryumsulfhydrat tritt dann mit 2 Mol. Kupfer- oder Zinkoxyd in Wechselwirkung und tauscht seinen Schwefel gegen den in den Metalloxyden enthaltenen Sauerstoff aus:



Die Metalloxyde brauchen, um diese Zersetzung zu bewirken, nicht chemisch rein zu sein, statt des Kupferoxyds verwendet man Kupferasche oder Kupferhammer-schlag — variable Mengen von Kupferoxydul enthaltendes Dryd. Von diesem trägt man so viel in die siedend heiße Lösung des Schwefelbaryums, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit einem Tropfen Bleizucker versetzt, einen rein weißen Niederschlag giebt. Man filtrirt rasch durch leinene Beutel und läßt zur Krystallisation erkalten. Wendet man zur Zersetzung einen Ueberschuß von Kupferoxyd an, so nimmt die Barytlösung leicht eine geringe Menge von Kupferoxyd auf und färbt sich dadurch blau. Ist dies eingetreten, so fügt man vor der Filtration vorsichtig so viel Schwefelbaryum zu, bis alles Kupfer ausgefällt und die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Statt des theuren Kupferoxyds verwendet man jetzt allgemein das Zinkoxyd. Dasselbe wurde zuerst von Kuczinsky (1855), dann von A. Müller (1861) empfohlen. Stahl Schmidt<sup>1)</sup> schlug die Anwendung des Zinkstaubes, eines Gemenges von Zinkoxyd und fein vertheiltem metallischem Zink, welches auf Zinkhütten als Nebenproduct gewonnen wird, vor. Außerdem ist das Verfahren von Nicklès, Rosenstiehl und Scheurer = Resner<sup>2)</sup> vervollkommen worden. Es besteht im Wesentlichen darin, daß man das rohe Schwefelbaryum mit Wasser auskocht, um es von unzerseht gebliebenem schwefelsaurem Baryum und von überflüssig angewandter Kohle zu trennen. Die Flüssigkeit wird mit einer hinreichenden Menge Zinkstaub oder

Zinkoxyd vermischt und 1½ bis 2 Stunden gekocht oder bei Anwendung eines Rührwerkes nur mäßig erhitzt, bis die vollständige Entschwefelung der Lauge eingetreten ist. Die vom Schwefelzink decantirte Lauge ist direct krystallisationsfähig, der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und zur Gewinnung alles Barythydrates einer systematischen Auslaugung unterworfen, wobei man die schwachen Laugen mit frischen Rückständen anreichert, um nicht zu viel Wasser verdampfen zu brauchen.

Zur Regenerirung des Zinkoxyds aus dem Schwefelzink will Nicklès dasselbe einer bloßen Röstung unterwerfen, wobei der größte Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrennt, die man auf Schwefelsäure verwerthet; das zurückbleibende Zinkoxyd enthält nach ihm bei Anwendung starker Hitze nur Spuren, bei niederer Temperatur größere Mengen von schwefelsaurem Zink. Diese sollen mit Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit unter Zusatz von Chlornatrium verdampft werden, wobei bei gehöriger Concentration Zersetzung eintritt unter Bildung von krystallisirendem schwefelsaurem Natrium, während Chlorzink in Lösung bleibt. Das letztere wird durch Kalkmilch bei Siedehitze zersetzt und das so gewonnene Zinkoxydhydrat neben dem bei der Röstung gebildeten Zinkoxyd immer wieder von Neuem benutzt.

Hiervon total abweichend sind die Angaben von Rosenstiehl und Scheurer = Resner über das Verhalten des gefällten Schwefelzinks beim Rösten. Nach ihnen verbrennt dabei immer nur die Hälfte des Schwefels zu schwefliger Säure, während gleichzeitig basisch schwefelsaures Zink entsteht, welches in Wasser ganz unlöslich und nicht in Zinkoxyd und schwefelsaures Zink durch Waschen zu zerlegen ist. Nach ihnen ist die Röstung zur Regenerirung des Zinkoxyds vollkommen ungeeignet. Sie lösen das Schwefelzink in Salzsäure und zersetzen das Chlorzink mit Kalkmilch. Es tritt dabei der Uebelstand der massenhaften Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein und es wurden verschiedene Versuche gemacht, diesen zu beseitigen und den Schwefel zu verwerthen, ohne daß sie aber dabei zu einem technisch befriedigenden Resultate gekommen wären.

A. Rose<sup>1)</sup> zersetzt das Baryumsulfhydrat durch eine Lösung von Zinkoxyd in Barytwasser und verwerthet den geglähten Niederschlag des Schwefelzinks als Farbe. Nach Pelong = Burat<sup>2)</sup> läßt sich außer dem Kupfer- und Zinkoxyd zum Entschwefeln des Baryumsulfhydrats auch Blei-, Eisen- oder Manganoxyd verwenden. W. A. Lyttle<sup>3)</sup> will durch Glühen von schwefelsaurem Baryum mit Kohle und Eisen oder Eisenoxydhydrat unmittelbar Barythydrat darstellen; es entsteht dabei jedoch nur Schwefelbaryum, welches weiter zu entschwefeln ist. Ziomczynski<sup>4)</sup> entschwefelt das in einem besonderen Ofen reducirte Schwefelbaryum oder Schwefelstrontium, indem er dasselbe in einem von außen geheizten Schachtofen unter Zutritt von auf 500 bis 600° überhitztem Wasserdampf glüht; es soll dabei

1) Jahresber. d. chem. Technol. 1880, S. 396.

2) Jahresber. d. chem. Technol. 1875, S. 557.

3) Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 514.

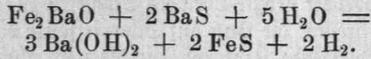
4) D. R. P. Nr. 20276, 24696, 27157; Jahresber. d. chem. Technol. 1883, S. 423; 1884, S. 387.

1) Polyt. Journ. 182, 30; Jahresber. d. chem. Technol. 1866, S. 251.

2) Jahresber. d. chem. Technol. 1869, S. 274; 1870, S. 223.

Schwefelwasserstoff entweichen, während Barythydrat zurückbleibt.

Maumené<sup>1)</sup> erhitzt schwefelsaures Baryum mit Eisenoxyd auf 1000 bis 1200°, wobei unter Entweichen von schwefliger Säure und Sauerstoff eine unlösliche Verbindung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$  entsteht. Diese wird bei Rothgluth durch Wasserstoff zu  $\text{Fe}_2\text{BaO}$  reducirt und kann dann durch Behandeln mit Wasser in metallisches Eisen und Barythydrat zerlegt werden, oder dient zur Entschwefelung von Schwefelbaryum, die unter Freiverden von Wasserstoff nach folgender Gleichung erfolgen soll:



H. L. Pattinson D. R. P. 35 213, 35 680<sup>2)</sup> mischt die wässrige Lösung des Schwefelbaryums mit Manganoxyd und leitet so lange Luft ein, bis zwei Drittel des vorhandenen Baryums sich als Barythydrat und ein Drittel in Form von Dreifach-Schwefelbaryum in Lösung befinden. Das erstere wird durch Krystallisation gewonnen, und das letztere durch Eindampfen und Glühen in reducirender Atmosphäre in Einfach-Schwefelbaryum, welches in den Betrieb zurückgeht, verwandelt.

3) Darstellung des Barythydrates aus kohlensaurem Baryum. Man kann sich dazu entweder des natürlich vorkommenden kohlen-sauren Baryts, Witherit, oder des künstlich dargestellten bedienen. Wie oben erwähnt, erfolgt nach Saquelain die Zersetzung des kohlen-sauren Baryums durch bloßes Glühen ungemein schwierig, doch wird sie durch gleichzeitige Einwirkung von überhitztem Dampf sehr gefördert, da dieser die durch die Dissociation des Salzes freiverdende Kohlensäure im Entstehungszustande fortführt. Unter diesen Bedingungen bildet sich nicht Baryumoxyd, sondern Barythydrat. Nach Saquelain erfolgt die Zersetzung des kohlen-sauren Baryums durch Wasserdampf namentlich dann leicht, wenn kohlen-saurer Kalk und Kohle zugegen sind. Diese Zusätze sind jedoch nach Lenoir<sup>3)</sup> nicht erforderlich, da kohlen-saures Baryum sich unter Bildung von Barythydrat leicht und vollständig beim bloßen Glühen in einer Dampf-atmosphäre zerlegt. Bei der Ausführung im Großen würde der kohlen-saure Baryt in liegenden thöner-ten Retorten zum Glühen zu bringen sein, worauf man Wasserdampf zutreten läßt. Der Wasserdampf führt die Kohlensäure in einen mit der Retorte verbundenen Washalter, um sie für andere Zwecke zu benutzen. Der in der Retorte verbleibende Rückstand wird in Auslauge-apparaten mit Wasser erschöpft, die Barytlösung kommt zur Verdampfung und Krystallisation, während der unlösliche Rückstand, aus unzerlegtem kohlen-saurem Baryt bestehend, von Neuem geglüht wird.

Nach einem anderen Verfahren von Lenoir soll man Schwefelbaryum unter geringer Erhitzung, die nie Rothgluth erreichen darf, mit feuchter Kohlensäure behandeln. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff entsteht dabei kohlen-saures Baryum, das durch Glühen im Dampf-

ströme in Barythydrat übergeführt wird. Die Erhitzung des Schwefelbaryums bei der Behandlung mit feuchter Kohlensäure muß genau regulirt werden, da bei zu starkem Erhitzen das Schwefelbaryum Wasserdampf zerlegt und unter Freiverden von Wasserstoff in schwefelsaures Baryum verwandelt wird.

Rivière<sup>1)</sup> gewinnt kohlen-saures Baryum durch Behandlung einer Lösung von Schwefelbaryum mit Kohlensäure und zerlegt den kohlen-sauren Baryt (sehr unvollständig) durch Glühen mit Kohle. Er verfährt dabei folgendermaßen: Der gröblich gepulverte Schwer-spath wird mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Steinkohle gemischt, nach Scheurer-Kestner zweckmäßiger mit  $\frac{1}{5}$ , in eine feuerfeste Retorte gebracht und darin zum Rothglühen erhitzt. Die dabei entwickelten Gase, aus Kohlenwasser-stoffen, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehend, werden bei ihrem Austritt aus der Retorte in einen rothglühenden Cylinder geleitet, der Schwer-spathstückchen enthält. Dadurch geht der Kohlenwasserstoff und das Kohlenoxyd unter Reduction einer entsprechenden Menge von schwefel-saurem Baryum in Kohlensäure über. Das durch die Reduction des schwefel-sauren Baryums entstandene Schwefelbaryum wird in Wasser gelöst und in die von dem Unlöslichen getrennte Flüssigkeit die vorher gewonnene Kohlensäure eingeleitet. Es fällt dabei nach Scheurer-Kestner schwefelhaltiger kohlen-saurer Baryt nieder, der gewaschen, getrocknet und mit 10 Proc. seines Gewichts fein gepulverter Steinkohle gemengt wird, um dann in einer Gasretorte geglüht zu werden, wobei er in Aeg-baryt verwandelt werden soll. Die sich dabei entwickelnden Gase, Kohlenoxyd etc., werden zur Reduction von schwefel-saurem Baryum verwandt. Bei dem Verhältniß von 10 Th. Steinkohle auf 100 Th. kohlen-sauren Baryt erhielt Scheurer-Kestner nur 61,2 Proc. der in dem kohlen-sauren Baryum enthaltenen Barytmenge, bei Anwendung der doppelten Menge von Steinkohlen stieg die Ausbeute auf 71,7 Proc.; unter gleichen Verhältnissen gab der Witherit nur 18 Proc. seiner Barytmenge.

Für die Darstellung von Barythydrat (und Strontianhydrat) durch Glühen der kohlen-sauren Salze in überhitztem Dampf hat Hippolyte Leplay deutsche Reichspatente Nr. 28 757 und 29 153<sup>2)</sup>, 36 716, 37 077, 37 716<sup>3)</sup> erhalten. Das unter Zusatz von Wasser zu Steinen oder Röhren geformte kohlen-saure Baryum wird rasch bis zur Rothgluth erhitzt, wobei das Material eine gewisse Sinterung erfährt und in diesem Zustande genügend fest ist, um seine Form nicht mehr zu verändern. Die heißen Röhren kommen in eine stehende, von außen geheizte Retorte, welche durch einen Kof in zwei Räume getheilt ist. Der durch eine besondere Feuerung überhitzte Wasserdampf tritt unter dem Kof ein und durchströmt die auf denselben befindlichen Röhren des kohlen-sauren Salzes und zerlegt dasselbe. Das Barythydrat fließt durch den Kof, sammelt sich in dem unteren Theile der Retorte im geschmolzenen Zustande und wird von Zeit zu Zeit durch eine Absthichöffnung entfernt. Das ge-

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 17 385; Jahresber. d. chem. Technol. 1882, S. 423.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1886, S. 338.

<sup>3)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1867, S. 256.

<sup>1)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1867, S. 260.

<sup>2)</sup> Scheibler's Neue Zeitschr. f. Zuckersfabrikation, 13, 146; 14, 163.

<sup>3)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1886, S. 336.

geschmolzene Barythydrat hat die Eigenschaft, kohlensaures Barium zu lösen. Um dieses gelöst werdende Salz zu zerlegen, wird dem kohlensauren Barium beim Formen eine Lösung von Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali zugefügt. Die kohlensauren Alkalien sollen unter diesen Umständen in die Reaction hineingezogen und in Alkalihydrate verwandelt werden, die aus der geschmolzenen Masse durch Behandeln mit wenig kaltem Wasser ausgezogen werden können. Die hierbei erhaltenen Lösungen gehen in den Betrieb zurück und dienen bei der nächsten Operation zum Formen des kohlensauren Bariums.

**Bariumsuperoxyd, Bariumhyperoxyd, BaO<sub>2</sub>.**  
Wasserfreies Barythydrat oder Baryt in Porzellanröhren zum mäßigen Glühen erhitzt, absorbiert Sauerstoff, wenn man Luft darüber leitet, und verwandelt sich in Bariumsuperoxyd. Bei stärkerem Glühen giebt dieses den aufgenommenen Sauerstoff wieder ab. Boussingault<sup>1)</sup> benutzte dieses zur Darstellung von reinem Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft. Der Baryt wird in einer Porzellanröhre geglüht; das eine Ende dieser Röhre ist durch ein Glasrohr mit einer Kalilösung enthaltenen Flasche verbunden, durch welche die Luft streichen muß, und so ihre Kohlensäure abgiebt, sich aber mit Wasserdampf sättigt; auf der anderen Seite ist das Porzellanrohr mit einem Aspirator verbunden. Hat sich eine genügende Menge Superoxyd gebildet, so sperrt man die Verbindung mit der Kaliflasche ab, verbindet das andere Ende statt mit dem Aspirator mit einem Gashalter und erhitzt dann zum sehr starken Glühen. Wird dabei kein Sauerstoff mehr entwickelt, so stellt man die erste Einrichtung wieder her, erzeugt von Neuem Bariumsuperoxyd und kann so mit einer verhältnißmäßig geringen Menge Baryt sehr große Quantitäten von reinem Sauerstoff gewinnen. Die Absorption des Sauerstoffs wird durch Anwesenheit einer geringen Menge von Feuchtigkeit in der Luft außerordentlich begünstigt; aus diesem Grunde darf man die Luft, nachdem sie durch die Kalilösung gegangen ist, nicht austrocknen. Noch mehr wird die Absorption des Sauerstoffs durch Anwesenheit eines porösen Körpers befördert; Boussingault mischt deshalb den gepulverten Baryt mit Kalihydrat oder Magnesia. Nach Tessié du Motay und Maréchal stellt man das Bariumsuperoxyd vortheilhaft dar, indem man in einem Flammofen ein Gemenge von kohlensaurem Barium und Kohle stark glüht und die geglühte Masse bis zum Verbrennen alles Kohlenstoffs in reinem Sauerstoff erhitzt. Bei Anwendung von Luft statt des reinen Sauerstoffs würde Cyanbarium entstehen.

Nach Mond<sup>2)</sup> (C. P. 1883, Nr. 1683) wird kohlensaures Barium mit Pech, Kohle und etwas Magnesia zu Blöcken geformt und diese werden im oberen Theile eines Cupolofens auf eine Temperatur von 1200° gebracht, während in den unteren Theil des Ofens ein Luftstrom von 400 bis 500° eingeführt wird. In dem in der heißesten Ofenzone entstandene Aetzbaryt in den unteren Theil des Ofens herabsinkt, kühlt er sich

auf 550° ab, bei welcher Temperatur er Sauerstoff zu absorbiren beginnt, was bis zu einer Temperatur von 450° dauert. Das Superoxyd wird unten abgezogen. Das so gewonnene Bariumsuperoxyd ist hier nur Mittel zum Zweck, um Calciumsuperoxyd, welches den Chorfalk in der Bleicherei ersetzen soll, darzustellen. Zu diesem Behufe wird es in Wasser gelöst und mit Kohlensäure behandelt, wodurch kohlensaures Barium ausgefällt wird, während Wasserstoffsuperoxyd in Lösung geht. Das erstere kehrt immerfort in den Betrieb zurück. Die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds wird mit Kalkmilch versetzt, wobei krystallisirtes, in Wasser sehr schwer lösliches Calciumsuperoxydhydrat sich ausscheidet.

Jacobson, D. R. P. Nr. 21 081<sup>1)</sup> verwendet Mischungen von Bariumsuperoxyd und anderen Superoxyden mit Metallsalzlösungen, vorzugsweise 1 Th. Bariumsuperoxyd, 1 Th. Natronwasserglas und 100 Th. Wasser, zum Bleichen pflanzlicher und thierischer Stoffe.

Das Bariumsuperoxyd ist ein graues Pulver, welches sich mit Wasser zu Bariumsuperoxydhydrat, BaO<sub>2</sub>. 8 H<sub>2</sub>O, (Schöne<sup>2)</sup>) verbindet. Als solches erhält man es nach Brodie<sup>3)</sup> chemisch rein, indem man das rohe Superoxyd in verdünnter Salzsäure löst und die Flüssigkeit, welche Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd enthält, mit Barytwasser mischt, wobei das Superoxydhydrat gefällt wird und dann durch Wasser gewaschen werden kann.

Das Hydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, mit siedendem zerlegt es sich in Barythydrat und entweichenden Sauerstoff. Das Superoxyd wirkt sowohl in trockenem Zustande beim Erhitzen mit anderen Körpern, wie auf nassem Wege als äußerst kräftiges Oxydationsmittel und kann als solches benutzt werden. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure enthält, wie erwähnt, Wasserstoffsuperoxyd. Bringt man in die saure Lösung fein vertheiltes Platin, Braunstein, Bleisuperoxyd, Silbersalze, so wird plötzlich der Sauerstoff abgeschoben unter Bildung eines Barytsalzes. Bei Anwendung von Braunstein, Bleisuperoxyd oder Silbersalzen wird aber nicht allein der Sauerstoff des Bariumsuperoxyds, sondern auch der des Mangan- und Bleisuperoxyds und Silberoxyds in Freiheit gesetzt, während sich neben dem Chlorbarium Manganchlorür, Chlorblei oder metallisches Silber bildet. Nach Geuther wird dabei auf je 1 Mol. Bariumsuperoxyd der Sauerstoff aus 1 Mol. Mangan- superoxyd frei. Bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure vermag das Wasserstoffsuperoxyd nicht zu bestehen, zerlegt man daher Bariumsuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, so wird Sauerstoff frei und zwar als Ozon, wenn die Temperatur nicht über 60° gesteigert wird.

**Schwefelbarium.** Barium verbindet sich mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen. Dargestellt sind:

BaS, Einfach-Schwefelbarium.

Ba(SH)<sub>2</sub>, Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium, Bariumsulphydrat.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 32, 261, 821.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1883, S. 357, 428.

<sup>1)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1883, S. 1047.

<sup>2)</sup> Chem. Gej. Ber. 13, 803.

<sup>3)</sup> Poggendorfs Ann. 121, 372.

BaS<sub>3</sub>, Dreifach-Schwefelbaryum.

BaS<sub>5</sub>, Fünffach-Schwefelbaryum.

Es sind sämmtlich in Wasser leicht lösliche, krystallisierbare, imgemein leicht zersehbare Körper. Von ihnen hat nur das Einfach-Schwefelbaryum technisches Interesse, insofern es vielfach der Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Barytverbindungen ist. Man erhält es durch Reduction des schwefelsauren Baryums. Das schwefelsaure Baryum giebt seinen Sauerstoff ab, wenn man dasselbe in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff glüht (s. S. 1256); Schwefelbaryum wird dagegen zu schwefelsaurem Baryum oxydirt, wenn man dasselbe in Wasserdampf glüht (s. S. 1256). Technisch stellt man das Schwefelbaryum dar durch Glühen von schwefelsaurem Baryum, Schwerspath mit Kohle. Da aber dabei, theils durch den Einfluß der Luft, theils durch das Feuerungs- und Reductions-material, immer eine gleichzeitige Einwirkung von Wasserdampf stattfindet, so ist eine vollständige Zersetzung nicht möglich, indem aus schon reducirtem Schwefelbaryum durch Wasserdampf, welcher aus dem Wasserstoff enthaltenden Reductions-material gebildet wird, schwefelsaures Baryum regenerirt wird. Außerdem verläuft die Reaction zwischen schwefelsaurem Baryum und Kohle dergestalt, daß neben Einfach-Schwefelbaryum, allerdings in geringerer Menge, Dreifach-Schwefelbaryum gebildet wird.

Die Verwandlung des schwefelsauren Baryums in Schwefelbaryum durch Kohle kann nur geschehen, wenn das schwefelsaure Baryum in höchst feiner Vertheilung und in höchster inniger Berührung mit der reducirenden Kohle ist. Man bedient sich deshalb für diese Operationen des Schwerspaths, welcher in fein gemahlener und geschlämmter Form als weiße Anstrichfarbe in den Handel kommt. Um die Berührung mit der Kohle möglichst innig zu machen, fügt man zu dem Gemenge noch irgend einen organischen Körper, welcher beim Erhitzen höchst fein zertheilte Kohle zurückläßt. Man hat zu diesem Zwecke Leinöl, Stärkekleister, Mehl u. a. vorge schlagen. Am besten eignen sich dazu Leinölkuchen, welche mit lauwarmem Wasser zu einem dünnen Brei angeknetet werden und in solchem Verhältniß zu einem Gemenge von 4 Th. Schwerspath und 1 Th. Kohlenpulver (bituminöse Steinkohlen) gefügt werden, daß beim Kneten eine plastische Masse entsteht. Diese Masse läßt man kräftig bearbeiten, bis sie vollständig homogen geworden ist, und formt dann kleine Cylinder von 3 cm Durchmesser und 9 cm Länge daraus, die scharf getrocknet werden.

Das Glühen wird auf verschiedene Weise vorgenommen, je nachdem man mit größeren oder kleineren Mengen Material arbeitet. Bei keinem Präparate, wie bei diesem, ist jedoch das Arbeiten in großem Maßstabe so geboten, da man, wenn das Glühen im Tiegel und Windofen ausgeführt werden muß, um höchstens ein paar Kilogramm Chlorbaryum darzustellen, mehr Kohlen verbrennt, als das fertige Präparat werth ist. Sehr zweckmäßig ist das Verfahren von Liebig, nach welchem man die Cylinder in einem Windofen mit Kohlen schichtet, die Kohlen langsam entzündet und bei heller Rothgluth abbrennen läßt. Die unterste Kohlenschicht muß 15 bis 30 cm hoch sein, man wirft glühende

Kohlen obenauf, bedeckt den Ofen, wenn Alles in heller Gluth ist, dicht mit Asche und Backsteinen, verschließt die Züge und läßt sehr langsam erkalten.

Mit dem geringsten Aufwand von Brennmaterial kann man die Reduction vornehmen, wenn man die Cylinder in einen Töpferofen einsetzen kann. Man bringt sie dann in irgend ein unbrauchbares oder rohes Hohlgefäß und läßt sie während des Brandes im Ofen.

Für fabrikmäßige Bereitung bedient man sich, wenn man keinen Töpferofen zur Verfügung hat, eines kleinen Schachtofens, welcher von unten bis oben mit abwechselnden Lagen von Kohlen und Cylindern gefüllt wird. Etwa vier Stunden nachdem der Ofen unten zur Rothgluth gekommen ist, zieht man die untere Schicht heraus, um die Masse in dicht verschließbaren Gefäßen erkalten zu lassen, läßt die oberen nachsinken, giebt oben frische Lagen von Kohlen und Cylindern auf und so fort, bis der ganze Vorrath reducirt ist.

Nach Lenoir und Langsdorf soll man die Reduction in Flammöfen bewirken können. Lenoir<sup>1)</sup> mischt den Schwerspath mit 20 bis 25 Proc. seines Gewichtes Asphaltpech, Langsdorf<sup>2)</sup> läßt den Schwerspath mit Theer und einem Viertel Steinkohlenpulver mischen und führt die Reduction im Flammofen in zwei Operationen aus; bei der ersten soll der Schwerspath durch Einwirkung der Hitze mit fein vertheiltem Kohlenstoff überzogen werden, während bei der zweiten, 4 bis 6 Stunden dauernden, die eigentliche Reduction erfolgen soll. Bei der Verwendung des Flammofens ist sorgfältigste Aufmerksamkeit einer reducirenden Atmosphäre zu achten, da Zutretender Sauerstoff eine Regeneration von schwefelsaurem Baryum bewirken würde.

Nach Lunge<sup>3)</sup> erfolgt die Reduction im Flammofen sehr leicht, sobald man ein Gemisch von fein gemahlendem Schwerspath und nicht backender Kohle verwendet. Durchschnittlich werden dabei 80 Proc. des in Arbeit genommenen Schwerspaths in Schwefelbaryum verwandelt.

H. Wagner<sup>4)</sup> setzt ein, am besten in einem Mahlgänge gleichförmig gemachtes Gemisch von 4 Th. Schwerspath, 1 Th. Steinkohlen und 6 bis 8 Proc. Theer in einem Töpferofen einer mehrstündigen Gluth aus und läßt bei geschlossenem Ofen erkalten.

Niclé's<sup>5)</sup> bewirkt die Reduction in einem Apparate, der ganz analog dem in der Zuckerrfabrikation allgemein gebräuchlichen Knochenkohlen-Glühofen construirt ist und die Füllung und Entleerung des Apparates gestattet, ohne daß während derselben Luft in Berührung mit der glühenden Masse kommt. Niclé's<sup>7)</sup> Apparat ist in Fig. 216 und Fig. 217 in zwei rechtwinkelig zu einander stehenden Verticaldurchschnitten dargestellt. Eine Anzahl von röhrenförmigen, ovalen, eisernen Retorten BBB sind in einem aus feuerfestem Material construirten Ofen, der durch die Feuerungen A geheizt wird, eingesetzt. Die Hitze umspült die Retorten von allen Seiten und entweicht am oberen Theile derselben durch

<sup>1)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1867, S. 258.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1868, S. 314.

<sup>3)</sup> Polyt. Journ. 208, 146.

<sup>4)</sup> Polyt. Journ. 185, 142; Jahresber. d. chem. Technol. 1867, S. 265.

<sup>5)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1869, S. 275.

den Fuchs *C* in den Schornstein. Die Retorten sind unten offen und stehen auf entsprechenden Ausschnitten des oberen Theiles des trichterförmigen eisernen Kastens *G*, dessen untere Oeffnung durch die drehbare kreuzförmige Flügelwalze *H* verschlossen ist. Die außerhalb des Ofens befindliche obere Verlängerung der Retorten ist durch Schieber *f* von dem unteren Theile zu trennen und bildet so eine besondere Abtheilung *F*, die oben durch Deckel hermetisch verschließbar ist.

Beim Beginn des Betriebes füllt man nach Beseitigung der Schieber *f* die sämmtlichen Retorten und den Trichter *G* mit der zu reducirenden Substanz, ein Gemenge von Schwerspath und Sägespänen, und bringt die Retorten, nachdem alle Oeffnungen sorgfältig verschlossen sind, zum vollen Glühen. Die sich bildenden Gase nehmen ihren Ausweg aus den Retorten durch das am oberen Theile befindliche Rohr *a* und werden durch das Rohr *b* in den Schornstein geleitet. Nachdem

Fig. 216.

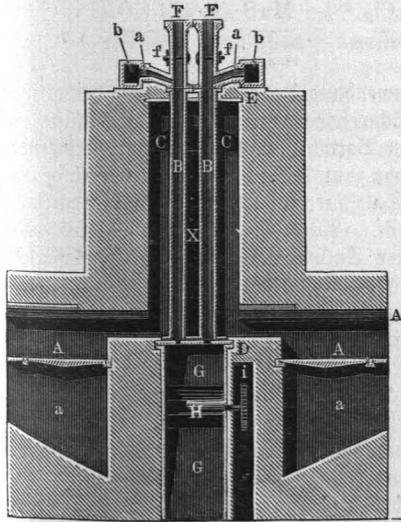
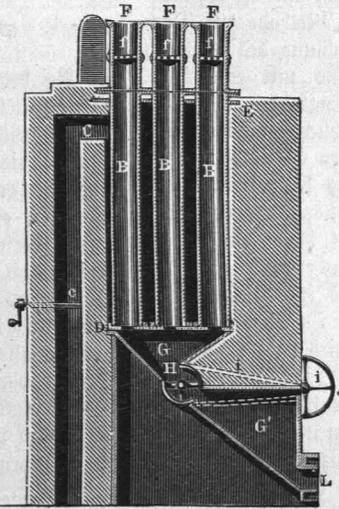


Fig. 217.



die Beschickung des unteren heißesten Theiles der Retorten genügend durchglüht und reducirt worden ist, entleert man denselben. Dies geschieht dadurch, daß man die Flügelwalze *H* durch die außerhalb des Ofens *f* befindliche Kurbel *J* dreht, wodurch ein Theil des Inhaltes des Trichters *G* in den durch die Klappe *L* dicht verschlossenen Kasten *G'* fällt, während eine entsprechende Menge der glühenden Substanz aus dem unteren Theile der Retorte in den Trichter *G* gleitet und hier verbleibt. Die in dem oberen Theile der Retorte befindliche Beschickung sinkt nach und kommt in die heißeste Region der Retorte. Indem man dann den Schieber *f* öffnet, fällt die in der Abtheilung *F* vorhandene Masse in die Retorte und füllt den leer gewordenen Raum derselben aus. Der Schieber *f* wird dann wieder geschlossen, der Deckel von *F* geöffnet und so eine neue Menge Substanz in die Abtheilung *F* gebracht, worauf auch diese wieder dicht verschlossen wird. Nach einiger Zeit wird die Masse im unteren Theile der Retorte wieder reducirt sein, gleichzeitig ist der Inhalt des Kastens *G'* genügend erkaltet, um ohne Gefahr der Drydation der Luft ausgesetzt werden zu können. Man öffnet die

Klappe *L*, läßt den erkalteten Inhalt von *G'* herausfallen, setzt die Flügelwalze *H* in Umdrehung, entleert den in *G* bereits theilweise erkalteten Inhalt nach *G'* und bringt so wieder die in den oberen Theilen der Retorte angewärmte Masse in die heißeste Zone. Man kann auf diese Weise die Füllung wie die Entleerung der Retorten bewirken, ohne daß der Inhalt derselben anders als im kalten Zustande mit der Luft in Berührung kommt.

Lelong-Burat<sup>1)</sup> reducirt den Schwerspath durch Zusatz von 17 Proc. Kohlenklein und 35 Proc. feinsten Eisenfeile. Ebenso verfährt Pyttle<sup>2)</sup>.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Schwefelbaryum bildet eine lockere oder pulverige graue, oft röthliche Masse und besteht, bei gut ausgeführten Operationen, aus etwa 70 bis 80 Proc. Schwefelbaryum, der Rest ist unzersezt gebliebenes schwefelsaures Baryum und überschüssige Kohle. Zur Darstellung der Barytsalze trägt man die Masse in die

anzuwendende, vorher verdünnte Säure ein. Eine Extraction des Schwefelbaryums aus der kohlehaltigen Masse ist, wo es thunlich, zu vermeiden, da nach Rosensiehl die Kohle beträchtliche Mengen von Schwefelbaryum wie von Aetzbaryt absorbiert und fest zurückhält, wodurch also Verlust entsteht. Bei der Darstellung des Barythydrats ist die Extraction nicht zu vermeiden, da die beigemischten Bestandtheile sonst das zu regenerirende Schwefelmetall zu sehr verunreinigen würden.

### Baryum- oder Barytsalze.

Der Baryt ist eine sehr starke Base, er verbindet sich mit allen

Säuren und bildet damit Salze. Die Salze sind theils in Wasser löslich und krystallisiren leicht, zum Theil in Wasser unlöslich. Von letzteren lösen sich die meisten in verdünnten Säuren; von allen ist nur das schwefelsaure Baryum absolut unlöslich. Sowohl Chlorbaryum als auch salpetersaures Baryum sind in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich, diese Säuren vermögen daher im concentrirten Zustande auch keines der übrigen in verdünnten Säuren löslichen Salze zu lösen.

Die gelösten Salze färben die Alkoholflamme schön grün und im Spectralapparate zeigen alle Baryumverbindungen zwei charakteristische grüne Linien. Neutrale Lösungen der Barytsalze zeigen gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Schwefelwasserstoff	und	keine Fällung.
Schwefelammonium		
Kohlensaures Natrium.		Weißer Niederschlag von
		kohlensaurem Baryum, in Salzsäure leicht löslich.

<sup>1)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1875, S. 557.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 514.

Phosphorsaures Natrium. Weißer Niederschlag von phosphorsaurem Baryum, in Salzsäure leicht löslich.

Kali und Ammoniak. Nur in concentrirter Lösung krystallinischer Niederschlag von Barythydrat, in mehr Wasser löslich.

Oxalsaures Ammonium. Weißer Niederschlag von oxalsaurem Baryum, in Salzsäure leicht löslich, auch löslich in sehr viel Wasser.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Weißer krystallinischer Niederschlag von Kieselfluorbaryum; in Wasser und verdünnter Säure kaum löslich, absolut unlöslich in Alkohol.

Schwefelsäure und schwefelsaure Salze. Weißer Niederschlag von schwefelsaurem Baryum, in allen Säuren unlöslich; nur spurenweise löslich in Königswasser.

Chromsaures Kalium. Gelber unlöslicher Niederschlag von chromsaurem Baryum.

**Chlorbaryum, Baryumchlorid, BaCl<sub>2</sub>,** krystallisiert BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Die einfachste Methode zur Darstellung dieses Salzes ist die Behandlung des natürlich vorkommenden kohlen-sauren Baryums mit Salzsäure. Der Witherit, welcher im Norden Englands in großen Mengen gewonnen wird, wird gröblich zerkleinert und so lange in rohe, mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure eingetragen, bis diese vollkommen neutralisirt ist und also blaues Lackmuspapier nicht mehr roth gefärbt wird. Die Flüssigkeit bleibt mit einem Ueberschusse des kohlen-sauren Baryums etwa 24 Stunden stehen, wodurch alles Eisen, welches im Witherit und in der Salzsäure enthalten war, als Drydhydrat gefällt wird. Die wasserhelle Flüssigkeit wird vom Ungelösten mittelst eines Hebers abgezogen, zur Krystallisation verdunstet und siedend heiß durch Spitzbeutel filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorbaryum in schönen wasserhellen, vierseitigen Tafeln aus. Die Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Verdampfen neue Krystallisationen.

Nach Kuhlmann gewinnt man es auf ähnliche Weise, indem man die bei der Glaubersalzfabrikation in großer Menge auftretenden Salzsäuredämpfe, nachdem der größte Theil davon durch Wasser condensirt ist, durch große mit feuchtem Witherit gefüllte Behälter strömen läßt. Der Rest der sonst zum Schaden der Umgegend in den Schornstein entweichenden Salzsäuredämpfe wird dort von dem Baryt gebunden, so daß die Kosten des Rohmaterials bedeutend verringert werden und zugleich der Vortheil erreicht wird, daß die Säuredämpfe auf eine nutzbringende Weise beseitigt werden.

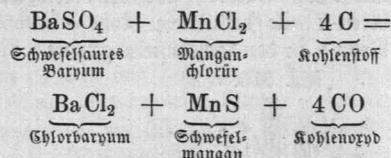
Zur Ersparung der Salzsäure trägt B. Wackenroder<sup>1)</sup> D. R. P. 36 388 kohlen-saures Baryum, in eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium, Nebenproduct des Ammoniak-Soda-Processes, oder von Chlormagnesium, Abfalllauge der Aufarbeitung des Carnallits ein, verdunstet und erhitzt den Rückstand bis 200°. Die gefrittete Masse soll aus 83 Proc. Chlorbaryum und

17 Proc. Kalk oder Magnesia bestehen, aus welcher das Chlorbaryum durch Auslaugen zu gewinnen ist.

Nicht ganz so einfach ist die Darstellung des Chlorbaryums aus dem Schwerspath, welcher früher, als der Witherit noch nicht in größeren Mengen in den Handel kam, das einzige Rohmaterial zur Darstellung der Barytsalze war. Es giebt zwei verschiedene Methoden, um das unlösliche schwefelsaure Baryum aufzuschließen:

1) Der Schwerspath wird auf die oben beschriebene Weise in Schwefelbaryum verwandelt.

2) Der Schwerspath wird unter Zusatz von Kohle mit einem Metallchlorid zusammengeschnolzen, wobei das entstehende Schwefelbaryum sich mit dem Metall zu unlöslichem Schwefelmetall verbindet, während das Chlor mit dem Baryum zu Chlorbaryum zusammentritt, z. B.:



Bei der Anwendung der ersten Methode bringt man das erkaltete Schwefelbaryum in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Bottich, erwärmt durch einströmenden Dampf bis nahe zum Sieden und giebt vorsichtig nach und nach rohe Salzsäure zu, bis eine ganz schwach saure Reaction eintritt. Alles Schwefelbaryum wird dabei unter stürmischer Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt und es bildet sich Chlorbaryum. Vor dem Einathmen des Schwefelwasserstoffs hat man sich zu schützen. Die schwach saure Flüssigkeit enthält neben Chlorbaryum alles Eisen der rohen Salzsäure und auch wohl Spuren von anderen Metallen, Kupfer, Blei, welche im Schwerspath enthalten waren. Um diese zu entfernen, giebt man vorsichtig kleine Mengen von Schwefelbaryum zu, bis gerade eine ganz schwach alkalische Reaction eingetreten ist, und fällt dadurch alle Metalle als Schwefelmetalle. Will man den Schwefelwasserstoff verwerthen, so verbindet man die Darstellung des Chlorbaryums mit der Verarbeitung kupferarmer Erze, deren Kupfer durch Salzsäure extrahirt ist, und leitet den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff in die Kupferlösung (S. Wagner<sup>1)</sup>).

Nach beendigter Zerlegung sperrt man den Dampf ab, läßt klar absetzen, zieht die Flüssigkeit mit einem Heber ab, verdunstet zur Krystallisation, filtrirt und läßt erkalten. Die Mutterlauge wird weiter verdunstet, alle Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und nochmals umkrystallisirt. Die geringe Menge von Schwefelbaryum, welche in der ursprünglichen Lösung enthalten war, geht dabei in die letzten Mutterlauge, die ohnehin wegen ihres Gehaltes an Chlorcalcium und Chlorstrontium beseitigt werden müssen. Die Metalle der letzten beiden Chloride stammen aus dem Schwerspath, welcher stets neben schwefelsaurem Baryum geringe Mengen von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Strontium enthält.

Will man die zweite Krystallisation vermeiden, wie

<sup>1)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1886, S. 337.

<sup>1)</sup> Polyt. Journ. 183, 388; 185, 142.

es beim Arbeiten im kleinen Maßstabe wünschenswerth ist, so verdampft man die alkalische Flüssigkeit zur Trockne, wobei das Schwefelbaryum so viel Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, daß es unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff als kohlen-saures Baryum gefällt wird. Die trockene Masse wird dann in Wasser gelöst und krystallisirt.

Beim fabrikmäßigen Betriebe ist die oben unter 2) angeführte Methode unter allen Umständen vorzuziehen, weil die Aufschließung des Schwerspath's in der schmelzenden Masse weit leichter und vollständiger erfolgt, weil die Operation bequem im Flammofen ausgeführt werden kann, weil man dabei die bei anderen Operationen als werthlose Nebenproducte gewonnenen Metallchloride verwerten kann, und weil endlich die so höchst lästige Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermieden wird.

Die älteste Vorschrift zu diesem Verfahren ist die von Duflos. Man schmilzt 4 Th. Schwerspath, 1 Th. Kohle und 2 Th. wasserfreies Chlorcalcium unter häufigem Umrühren so lange im Flammofen, wie aus der teigigen Masse noch kleine Flämmchen von Kohlenoxydgas hervorbrechen. Die geschmolzene Masse wird aus dem Ofen gezogen und nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, wobei Chlorbaryum gelöst wird und unlösliches Einfach-Schwefelcalcium zurückbleibt.

Bei Glühhitze zersetzen sich Chlorcalcium und schwefel-saures Baryum in Chlorbaryum und schwefel-saures Calcium. Diese Reaction wurde ursprünglich von v. Drießen angewandt, um Chlorbaryum darzustellen. Bringt man aber die geschmolzene Masse mit Wasser zusammen, so reagirt das Chlorbaryum wieder auf den schwefel-sauren Kalk, so daß man, wenn man nicht Sorge trägt, sofort nach der Lösung des Chlorbaryums zu filtriren, immer wieder von neuem schwefel-saures Baryum und Chlorcalcium erzeugt. Läßt man lange genug mit dem Wasser in Berührung, so kann alles Chlorbaryum wieder in schwefel-saures Baryum übergeführt werden. Diese Rückzerlegung wird durch die Methode von Duflos vermieden, indem durch die Kohle der schwefel-saure Kalk in Schwefelcalcium verwandelt wird, welches nicht mehr durch Chlorbaryum zerlegt wird. Das Einfach-Schwefelcalcium wird durch anhaltende Digestion mit Wasser zum Theil in Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und Kalk zerlegt, wodurch man etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium in Lösung bekommt. Die Menge desselben ist jedoch so gering, daß sie nicht beachtet zu werden braucht und leicht in die letzte Mutterlauge geht.

Das alte, sehr empfehlenswerthe Verfahren von Duflos wurde Godin<sup>1)</sup> für Belgien patentirt. Nach diesem Patent werden 100 Schwerspath, 35 bis 50 Kohle, 15 bis 25 Kalkstein und 60 Chlorcalcium im Flammofen geschmolzen. Das einzig Neue dieses Patent's ist der Zusatz von Kalkstein, der aber nicht allein überflüssig, sondern direct nachtheilig ist, da er, ohne sich an der Zerlegung zu betheiligen, sich durch alle Operationen mit hindurchschleppt, um schließlich als werthlos wegzuwerfen zu werden.

Ein anderes Verfahren wird von Kuhlmann<sup>2)</sup> in

<sup>1)</sup> Polyt. Journ. 171, 316.

<sup>2)</sup> Bullet. d'encouragement Juillet 1856, p. 395; Polyt. Journ. 142, 156; Jahresber. d. chem. Technol.

seinen Fabriken angewandt. Es gründet sich auf die Zersezbarkeit des Manganchlorürs und Eisenchlorids durch Schwefelbaryum und auf die erleichterte Reduction des schwefel-sauren Baryums durch Kohle in der schmelzenden Masse. Eisenhaltige Lösungen von Manganchlorür werden in großer Masse bei der Fabrikation des Chloralkals gewonnen und diese werden zur Fabrikation des Chlorbaryums verwandt.

Die Operation wird in großen Flammöfen, deren Herd, wie bei den zur Zerlegung des Kochsalzes bei der Glaubersalzfabrikation dienenden Öfen, aus zwei, durch eine niedrige Brücke von einander getrennten Abtheilungen besteht, ausgeführt. Nachdem ein solcher Ofen eine Zeit lang erhitzt worden ist, bringt man in die hintere Abtheilung desselben ein fein zertheiltes Gemenge von Schwerspath und Steinkohle, läßt eine angemessene Portion des Rückstandes von der Chlorentwicklung, in welchem man vorher die freie Säure durch etwas Kreide oder besser durch kohlen-saures Baryum gesättigt hat, dazu fließen und vermischt denselben durch Umrühren gut mit der pulverigen Masse. Durch Einwirkung der Wärme wird dieses Gemenge alsbald mehr und mehr von Wasser befreit und dadurch verdickt, was man soweit fortgehen läßt, daß es die Beschaffenheit eines dicken Teiges annimmt. Wenn dies erreicht ist, schafft man es mittelst geeigneter eiserner Werkzeuge über die Brücke hin in die vordere, d. h. die der Feuerung zunächst liegende Abtheilung des Ofens. Hier bläht die Masse sich auf und läßt alsbald Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen, die wegen der Gegenwart von Baryt eine grünliche Farbe haben. Nachdem die Mischung eine Stunde lang der Rothglühhitze ausgesetzt gewesen ist, nimmt man sie als halbflüssigen Teig (etwas consistenter als die Sodaschmelze) aus dem Ofen heraus und läßt sie erkalten, worauf sie eine schwarze Masse bildet, die aus Chlorbaryum, ein wenig unterschweflig-saurem Baryum, Schwefelmangan und Schwefeleisen besteht. Wenn man diese Masse, das rohe Chlorbaryum, einige Tage an der Luft liegen läßt, wird sie lockerer, indem das unterschweflig-saure Baryum in schwefel-saures Baryum übergeht. Dann wird die Masse mit heißem Wasser ausgelaugt, wozu man dieselben Apparate verwendet, wie zum Auslaugen der Soda. Das Product dieser Auslaugung besteht in einer vollkommen klaren Lösung von fast reinem Chlorbaryum. Bei einem Gehalte an Schwefelbaryum, welches der Flüssigkeit eine gelbe Farbe ertheilt, fügt man eine Lösung von Manganchlorür (Rückstand von der Chlorentwicklung, aus welchem man durch Digeriren mit gepulvertem Witherit alles Eisen niedergeschlagen hat) hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Wenn umgekehrt etwas Manganchlorür in Lösung ist, so wird dasselbe durch Zusatz von Schwefelbaryum abgeschieden. Man gelangt auf diese Art ohne Schwierigkeit dahin, ein sehr reines Chlorbaryum zu erhalten.

Nach Kieckmann, D. R. P. Nr. 19 073<sup>1)</sup>, wird Schwerspath mit der äquivalenten Menge Chlormagnesium und Kohle in einem Herdofen geschmolzen, wo-

1856, S. 73; 1857, S. 96; Compt. rend. 47, 403, 474; Polyt. Journ. 150, 61, 109, 415; Jahresber. d. chem. Technol. 1858, S. 199.

<sup>1)</sup> Jahresber. d. chem. Technol. 1882, S. 423.

bei Chlorbaryum, Magnesia und schweflige Säure entstehen.

B. Lach, D. R. P. Nr. 19 188 1), leitet Salzsäuredampf in das zur schwachen Gluth erhitzte Gemenge von Schwerspath und Kohle, wobei unter Entweichen von Schwefelwasserstoff Chlorbaryum gebildet wird.

B. Wackenroder 2) D. R. P. 28 062 versetzt die Lösung von Schwefelbaryum mit einer äquivalenten Menge von Chlorcalcium und leitet Kohlensäure ein. Es entsteht dabei Chlorbaryum und kohlen-saurer Kalk, während Schwefelwasserstoff entweicht.

Das Chlorbaryum dient als Ausgangspunkt bei der Darstellung der meisten Baryumsalze und außerdem findet es, nach einem zuerst von Kuhlmann gemachten Vorschlage, auf de Haens Empfehlung umfangreiche Verwendung zur Reinigung von Gips enthaltendem Kesselspeisewasser (s. Wasser). Das für letzteren Zweck bestimmte Salz wird von manchen Fabriken durch Calciniren von seinem Gehalte an Krystallwasser (14,76 Proc.) befreit. Analysen von Handelsalz verschiedener Fabriken [1 bis 5 nach Brochhoff und Süßengut 3), 6 nach F. Fischer 4)] zeigten folgenden Gehalt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Chlorbaryum . . .	89,2	87,7	69,0	77,4	77,6	82,18
Wasser . . . . .	4,4	6,2	19,4	13,6	13,3	15,71
In Wasser Unlösliches	1,2	1,2	5,0	6,1	0,2	0,48
Unbestimmte Theile.	5,2	4,9	6,6	2,9	8,9	1,63

**Schwefelsaures Baryum**, schwefelsaurer Baryt, Ba. O<sub>2</sub>. SO<sub>2</sub>, oder Baryumsulfat, BaSO<sub>4</sub>, kommt in der Natur verbreitet vor und wird als Mineralspecies Baryt, Schwerspath, Barytstein, Barytin u. s. w. genannt. Das schwefelsaure Baryum findet sich krystallisirt, meistens auf Gängen in verschiedenen Gebirgsformationen. Es krystallisirt in den mannigfachsten Combinationen des rhombischen Systems; die Krystalle sind entweder tafelförmig oder säulenartig. Schön ausgebildet sind namentlich die von Freiberg, Marienberg, Klausenthal, Przibram, Kapnik etc. Sein specifisches Gewicht ist 4,3 bis 4,7; Härte 3 bis 3,5.

Der Schwerspath wird, auf eigenen Mühlen gemahlen und mit Wasser geschlämmt, in großen Massen in den Handel gebracht, um theils für sich als weiße Farbe, theils als Zusatz zu geringen Bleiweißsorten zu dienen. Der geschlämmte Schwerspath war, wie oben erwähnt, bis zur Ausbeutung der englischen Witheritlager das einzige Rohmaterial zur Darstellung der Barytsalze.

Künstlich erhält man das schwefelsaure Baryum durch Zersetzung des Chlorbaryums durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze. Findet die Zersetzung in der Kälte und in concentrirten Lösungen statt, so erhält man einen unendlich fein vertheilten, weißen, ganz amorphen Niederschlag; fällt man aber verdünnte, siedend heiße und schwach saure Lösungen, so nimmt der Niederschlag eine ganz andere Form an, er besteht dann offenbar aus weit größeren Aggregaten, ist schwer und setzt sich an der heißen Flüssigkeit fast momentan ab, während der

amorphe Niederschlag lange in der Flüssigkeit vertheilt bleibt und sich kaum filtriren läßt, sondern selbst durch das feinste Papier milchig durchläuft.

Je nach dem Zwecke, welchen man bei der Darstellung des schwefelsauren Baryums verfolgt, wird man daher die eine oder die andere Methode der Fällung anwenden. Will man das schwefelsaure Baryum als Farbe verwenden, so muß es amorph sein, weil es nur in diesem Zustande hohe Deckkraft hat, und also kalt gefällt werden; bei allen analytischen Operationen, sei es, daß es sich um die Bestimmung von Baryt mit Schwefelsäure oder um Schwefelsäure mit Baryt handelt, wird man aber kochend heiß fällen; der Niederschlag ist dann so dicht, daß man unmittelbar nach der Präcipitation die Flüssigkeit auf das Filter gießen kann, ohne ein Durchlaufen des Niederschlages befürchten zu brauchen.

Das künstlich dargestellte schwefelsaure Baryum hat große technische Wichtigkeit erlangt, da man in ihm eine der vorzüglichsten weißen Farben erkannt hat, die selbst in manchen Eigenschaften sogar das beste Bleiweiß übertrifft. Diese Farbe führt den Namen Permanentweiß oder Blanc fix und wird als steifer Teig mit 30 bis 40 Proc. Wasser in den Handel gebracht 1).

Der Fabrication des Permanentweiß geht immer die des Chlorbaryums voraus. Die nach einer der oben beschriebenen Methoden dargestellte Lösung des Chlorbaryums wird auf eine Concentration von 24° B. gebracht und so lange unter Umrühren mit Schwefelsäure von 30° B. versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach beendigter Zersetzung läßt man absetzen, zieht die klare Flüssigkeit, welche Salzsäure von 6° B. ist, ab und wäscht den weißen Niederschlag mit kaltem Wasser, bis dieses keine Spur von Säure mehr aufnimmt. Die dünnbreiige Masse bringt man auf leinene Filter, auf welchen sie so viel Wasser abgiebt, daß ein steifer Teig zurückbleibt, der in Stücke zerschnitten und feucht verpackt wird. Die Entwässerung erreicht man rascher und leichter durch Anwendung von Filterpressen, deren man sich beim großen Betriebe zweckmäßig bedient. Man könnte den Teig leicht vollständig austrocknen, er verliert aber dadurch eine seiner schätzenswerthesten Eigenschaften, nämlich sich leicht mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten zu einer gleichartigen Flüssigkeit ammachen zu lassen, und hat dann nicht mehr dieselbe hohe Deckkraft, wie im feuchten Zustande.

Stellt man das Chlorbaryum aus Witherit mittelst Salzsäure dar, so erhält man stets ein gleichförmig gutes Permanentweiß; gewinnt man das Chlorbaryum aber durch Zersetzung des Schwefelbaryums mit Salzsäure, so findet sich leicht in der weißen Farbe fein vertheilter

1) Literatur über Blanc fix: Ujelin, Brev. d'inv. 16, 342; Jahresber. d. chem. Technol. 1855, S. 109; Gombertz, Monatschrift des Gewerbetreib. Köln 1856, S. 34; Polyt. Journ. 140, 77; Jahresber. d. chem. Technol. 1856, S. 114, 116; Kuhlmann, Compt. rend. 44, 539; 47, 403, 474; Polyt. Journ. 150, 61, 109; Jahresber. d. chem. Technol. 1857, S. 162; 1858, S. 201; Krafft, Rép. chim. appl. 1, 325; Jahresber. d. chem. Technol. 1859, S. 211; Pelouze, Compt. rend. 48, 771; Rép. chim. appl. 1, 258; Polyt. Journ. 152, 375; Jahresber. d. chem. Technol. 1859, S. 212; Scherpi, Jahresber. d. chem. Technol. 1866, S. 227; G. Wagner, Polyt. Journ. 185, 145.

1) Jahresber. d. chem. Technol. 1882, S. 422.

2) Jahresber. d. chem. Technol. 1884, S. 386.

3) Jahresber. d. chem. Technol. 1875, S. 558.

4) Jahresber. d. chem. Technol. 1877, S. 410.

Schwefel, dessen Menge  $\frac{1}{4}$  bis 1 Proc. betragen kann. Dieser oxydirt sich allmählig an der Luft zu Schwefelsäure, die dann die mit dem Permanentweiß vermischten Farben zc. zerstören kann. Die Abscheidung des Schwefels rührt daher, daß im Schwefelbarium Mehrfach-Schwefelbarium und auch wohl unterschwefligsaures Barium enthalten sein kann. Beide werden durch Säure unter Abscheidung von Schwefel zerlegt. Um diese schablos zu machen, sollte man daher stets, wie oben angegeben ist, das Schwefelbarium während der Zerlegung mit Salzsäure durch einströmenden Dampf zum Sieden erhitzen, einen Uberschuß von Salzsäure anwenden und damit so lange im Kochen erhalten, bis jede Spur eines Geruchs von Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Die saure heiße Lösung enthält dann Chlorbarium, welches absolut frei von allen Schwefelverbindungen ist. Selbstverständlich läßt man die Flüssigkeit erkalten, ehe man sie mit Schwefelsäure zerlegt.

Scheidung <sup>1)</sup>, D. R. P. Nr. 6722, umgeht die Darstellung des Chlorbariums, indem er Lösungen von Schwefelbarium unmittelbar mit Lösungen von eisenfreiem schwefelsaurem Natrium fällt, den gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure ansäuert und Chlorgas einleitet, wodurch beigemengter Schwefel beseitigt werden soll.

Bei der Darstellung des Blanc fix ist es vor allen Dingen erforderlich, ein Wasser zum Auswaschen anzuwenden, welches möglichst rein, namentlich frei von organischen Stoffen ist, da diese sich in dem Niederschlage ansammeln und Veranlassung zur Vegetation von zwar mikroskopisch kleinen, aber den weißen Niederschlag färbenden Organismen werden. Die vorzügliche Güte des Präparates einzelner Fabriken und die Unmöglichkeit, in anderen Fabriken ein gleich schönes Blanc fix darzustellen, ist auf diesen Umstand zurückzuführen. Am besten ist immer ein reines, weiches Quells- oder Gebirgswasser.

Nach einem Vorschlage von Wagner soll man das Permanentweiß als Nebenproduct erhalten, indem man eine klare Lösung des Schwefelbariums in der Stearinsäurefabrikation zum Verseifen des Talges oder des Palmöls verwendet. Das Schwefelbarium zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in Barythydrat und Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium. Die Verseifung des Fettes geschieht mit dieser Lösung weit rascher als mit Kalk. Wegen des sich dabei reichlich entwickelnden Schwefelwasserstoffes muß die Verseifung in geschlossenen Kesseln oder Bottichen vorgenommen werden. Das Schwefelwasserstoffgas wird zweckmäßig verbrannt und die sich durch die Verbrennung bildende schweflige Säure zur Darstellung von schwefligsaurem Natrium (Antichlor) benutzt. Die Schwefelbariumlösung muß in frisch bereitetem Zustande angewandt werden, sonst enthält sie Mehrfach-Schwefelbarium, welches zur Bildung von geschwefelten Derivaten der Palmitinsäure Veranlassung geben könnte. Eine derartige Verunreinigung der Fettsäuren würde sie zur Kerzenfabrikation untauglich machen, da beim Verbrennen derselben schweflige Säure sich entwickelt. Das durch die Verseifung erhaltene fettsaure Barium wird durch Salzsäure zerlegt und aus der dabei erhaltenen

Chlorbariumlösung das schwefelsaure Barium wie gewöhnlich gefällt. Unseres Wissens ist diese Methode nirgend im Großen ausgeführt worden. Sie ist auch zweifelsohne ohne jede praktische Bedeutung, da stets ein Theil der organischen Bestandtheile der Fette in die Flüssigkeit übergehen wird, wodurch die Reinheit der Farbe beeinträchtigt werden muß.

Nach Pelouze kann man das Permanentweiß direct aus dem Witherit darstellen, indem man denselben mit Schwefelsäure behandelt, der nur 2 Proc. ihres Gewichtes Salzsäure zugesetzt sind. Die Schwefelsäure für sich zerlegt den dichten Witherit nicht oder nur ganz oberflächlich; sobald sie aber eine geringe Menge von Salzsäure enthält, bildet diese Chlorbarium, welches sofort von der Schwefelsäure zerlegt wird. Die wieder frei werdende Salzsäure wirkt von neuem auf den Witherit und so fort, bis entweder alles kohlen saure Barium gelöst oder alle Schwefelsäure in schwefelsaures Barium verwandelt ist. Man wird jedoch auf diese Weise nie ein ganz reines Weiß erhalten, da der Witherit immer eine geringe Menge schwarzen Bleiglanz eingeprengt enthält, der sich der weißen Farbe beimischt, wenn nicht eine vollständige Lösung und Klärung der Flüssigkeit der Fällung vorangeht.

Rickmann <sup>1)</sup> läßt eine Lösung von Chlorbarium in einem Thurne herabfließen, und sie dabei mit schwefliger Säure, die bei seiner Darstellung des Chlorbariums (s. S. 1266) als Nebenproduct gewonnen wird, und mit Chlorgas zusammentreffen. Die schweflige Säure wird durch das Chlor zu Schwefelsäure oxydirt und diese fällt schwefelsaures Barium.

Das Permanentweiß ist als Farbe der mannigfachsten Anwendungen fähig; wengleich sein Gebrauch noch weit mehr ausgedehnt werden könnte, so wird doch zum Zwecke der Tapeten-, Buntpapier-, Kartenpapierfabrikation eine bedeutende Quantität davon dargestellt. Das blendende Schweiß des Blanc fix ist durch kein anderes Material zu ersetzen; es ist indifferent gegen jede Einwirkung der Luft, Sonne und Temperatur, wird nicht gedunkelt durch den Einfluß des Schwefelwasserstoffes oder anderer Gase, und hat, in mehreren Schichten dünn mit Feinauflösung aufgetragen, eine Deckkraft, welche der des reinsten Kremsweiß am nächsten steht. Bei über 50 Proc. niedrigeren Herstellungskosten und bei dem geringeren specifischen Gewichte, ist bei Anwendung desselben der Preis kaum ein Drittel gegen den des Bleiweiß. Den Tapetenfabrikanten bietet dieses Weiß den entschiedenen Vortheil, daß es, sowohl mit als ohne Glanzpräparat oder Talk, durch die Bürste einen sonst unerreichbaren Satinglanz annimmt, welcher der Feuchtigkeit widersteht. Blendend weiße Satintapeten, welche zu ungemein billigen Preisen in den Handel kommen, sind mit dieser Farbe gestrichen. Zu Farbenmischungen endlich ist es ebenso sehr durch Neutralität wie Unzerseßbarkeit geeignet, als durch seine besondere Eigenschaft, die Primitivfarbtöne durchaus unverändert zu lassen. Mit lebhaft rothem Lack versetzt, giebt es das schönste Rosa, mit Berlinerblau das lebhafteste Hellblau. Mit Wasserglas angerieben, erhärtet das Permanentweiß nach kurzer Zeit

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. Technol. 1879, S. 483.

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. Technol. 1882, S. 423.

und kann daher nicht allein direct zur Wasserglasmalerei gebraucht werden, sondern auch um solche Farben, die sich mit Wasserglas nicht verbinden, zu befestigen. So nützlich das Blanc fix als Wasserfarbe ist, so läßt es sich doch nicht unmittelbar als Oelfarbe verwenden, da es beim Vermischen mit Leinöl klumpige, glasige Massen bildet. Nach Meißner <sup>1)</sup>, D. R. P. Nr. 4626, verliert es diese üble Eigenschaft, wenn es rasch bis zum Glühen erhitzt und dann in kaltem Wasser abgeschreckt wird. Nach einem anderen Verfahren von Meißner <sup>2)</sup>, D. R. P. Nr. 5926, wird ein Gemenge von kohlen-saurem Zink und schwefelsaurem Baryum hergestellt, indem eine Lösung von kohlen-saurem Natrium zuerst mit schwefelsaurem Zink gefällt und dann so viel Chlor-baryum zugefügt wird, bis alle Schwefelsäure in schwefel-saures Baryum verwandelt ist. Der gewaschene Niederschlag wird geglüht und abgeschreckt.

**Kohlen-saures Baryum**, kohlen-saurer Baryt, Baryumcarbonat,  $Ba \cdot O_2 \cdot CO$  oder  $BaCO_3$ , findet sich als Mineralspecies und wird als solche Witherit genannt. Sein Vorkommen ist weit beschränkter als das des Schwerspath's; bauwürdige Lager existiren nur im Norden Englands, zu Alston in Cumberland und Hexham in Northumberland, außerdem kommt er vor zu Leogang bei Salzburg und Peggau in Steiermark. Der Witherit krystallisirt ähnlich wie der Aragonit, meist kommt er aber in derben Massen vor; Bruch uneben, Härte 3 bis 3,5, spec. Gew. 4,2 bis 4,3; die reinen Krystalle sind farblos, in großen Massen ist er gelblich, schwach durch-scheinend.

Künstlich wird das kohlen-saure Baryum durch Fällung einer reinen Chlorbaryumlösung mit kohlen-saurem Natrium oder kohlen-saurem Ammonium dargestellt, wobei es sich als schwerer weißer Niederschlag ausscheidet, der sich leicht durch Decantation mit Wasser von dem an-hängenden Chlornatrium befreien läßt.

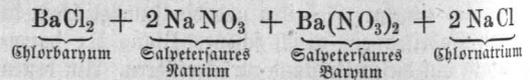
Nach Brunner soll man zur Darstellung des kohlen-sauren Baryums ein Gemenge von 2 Th. krystallisirtem Chlorbaryum, 1 Th. calcinirter Soda und 2 Th. Kochsalz in einem Tiegel zum mäßigen Glühen erhitzen und nach dem Erkalten mit Wasser das lösliche Kochsalz ausziehen. Es ist nicht abzusehen, worin der Vortheil dieser Methode liegen soll; eine Fällung durch eine Glühung ersetzen, ist weder ökonomisch richtig, noch eine Erleichterung der Arbeit. Das Einzige, was vielleicht zu Gunsten der Methode sprechen könnte, ist, daß man das kohlen-saure Baryum dabei im Zustande großer Dichtigkeit erhält, in welchem es sich leichter auswaschen läßt, als nach der Fällung. Dem steht aber noch entgegen, daß selten oder kaum eine calcinirte Soda vorkommen dürfte, welche nicht wenigstens geringe Mengen von Eisenoxyd, Thon-erde, Kieselsäure enthält, daß im Kochsalz Spuren von Magnesia vorkommen, und daß alle diese fremden Körper mit in das kohlen-saure Baryum übergehen. Da dieses vorzugsweise in der quantitativen Analyse und zwar zur Ausscheidung des Eisens *rc.* und zur Auf-schließung von Silicaten gebraucht wird, so wird man

bei der Fällung, bei der man leicht beide Körper chemisch rein anwenden kann, die besten Resultate erlangen. Außerdem ist diese neuere Methode gewiß keine Verbesserung einer anderen, bei der man aber statt des Chlorbaryums schwefelsaures Baryum anwendet, welches bei Glühitze leicht von kohlen-sauren Alkalien in kohlen-saures Baryum verwandelt wird.

Daudenard und Verbert <sup>1)</sup>, E. P. 16. Sept. 1872 und 13. März 1874, wandeln Chlorbaryum und Chlorstrontium in kohlen-saure Salze um, indem sie die Lösungen der Chloride mit der äquivalenten Menge von Magnesia versetzen und Kohlen-säure einleiten.

Wässrige Lösungen von kohlen-saurem Kalium zer-setzen schwefelsaures Baryum nur unvollständig. Vogel und Reichauer fanden, daß beim Aufeinanderwirken von äquivalenten Mengen kohlen-saurem Kalium und schwefelsaurem Baryum etwa 55 Proc. des letzteren in kohlen-saures Baryum verwandelt werden; daß bei 4 Mol. kohlen-saurem Kalium auf 1 Mol. schwefelsaures Baryum ungefähr 77 Proc. zer-setzt werden.

**Salpetersaures Baryum**, salpetersaurer Baryt, Baryumnitrat,  $Ba \cdot O_2 \cdot 2NO_2$  oder  $Ba(NO_3)_2$ . Die Darstellung dieses Salzes ist im Wesentlichen dieselbe, wie die des Chlorbaryums, nur daß man, statt der Salz-säure, verdünnte Salpetersäure anwendet. Man kann kohlen-saures Baryum in heißer verdünnter Salpetersäure lösen, nach dem Erkalten scheidet sich eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Baryum aus. Oder man zer-setzt Schwefelbaryum in heißer, wässriger Lösung mit verdünnter Salpetersäure. Oder man zer-setzt Chlor-baryum mit salpetersaurem Natrium:



Mischt man eine Lösung von 4 Th. Chlorbaryum in 8 Th. heißem Wasser mit einer Lösung von 3 Th. salpetersaurem Natrium, Chilisalpeter, in 3 Th. heißem Wasser und läßt unter Umrühren erkalten, so scheidet sich das salpetersaure Baryum als feines Krystallmehl aus, welches von anhängendem Chlornatrium durch Waschen mit kaltem Wasser befreit und dann nochmals aus heißem Wasser umkrystallisirt wird, um es chemisch rein zu erhalten.

Das salpetersaure Baryum bildet schöne weiße Krystalle, wasserfrei, die in 12 Th. kaltem und in 3 bis 4 Th. heißem Wasser löslich sind.

**Chrom-saures Baryum**, chrom-saurer Baryt, Baryummonochromat,  $BaCrO_4$ , Gelber Ultramarin, Gelbin, Barytgelb, Jaune de Steinbuhl, entsteht durch Fällung einer Lösung von Chlorbaryum mit neutralem chrom-saurem Kalium oder durch Digestion von gefälltem schwefelsaurem Baryum mit neutralem chrom-saurem Kalium (Wagner) und bildet ein schön gelbes Pulver, welches nach dem Auswaschen mit Wasser unter den obigen Namen als Malerfarbe angewandt wird.

Außer dem neutralen chrom-sauren Baryum existirt noch ein saures Salz, Baryumdichromat,  $BaCr_2O_7$ .

<sup>1)</sup> Polyt. Journ. 232, 488.

<sup>2)</sup> Polyt. Journ. 233, 431.

<sup>1)</sup> Chem. Ges. Ber. 7, 742; 8, 1368.

Dasselbe entsteht, wenn frisch gefälltes, feuchtes, chromsaures Baryum mit Chromsäure gemischt wird und bildet ein braungelb gefärbtes, aus feinen Nadelchen bestehendes Pulver. Die davon getrennte Mutterlauge scheidet nach längerem Stehen braune, wasserhaltige Krystalle,  $\text{BaCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ab. Das Dichromat wird durch Zusatz von Wasser in neutrales Salz und freie Chromsäure gespalten (Preis und Kayman<sup>1)</sup>).

**Mangansaures Baryum**, mangansaurer Baryt, Baryummanganat,  $\text{Ba}_2\text{Mn}_2\text{O}_9$  (?). Mangangrün, Kaffeler Grün, Rosenstiehl's Grün, Vert tige de roses (?). Eine grüne Farbe, welche erhalten wird durch Glühen von 3 bis 4 Th. Azobaryt, 2 Th. salpetersaurem Baryum und 0,5 Th. Mangansuperoxyd; oder von 14 Th. Manganoxyd, 80 Th. salpetersaurem Baryum und, um Schmelzung der Masse zu verhüten, 6 Th. Schwerspath; oder von 24 Th. salpetersaurem Mangan, 46 Th. salpetersaurem Baryum und 30 Th. Schwerspath.

Fällt man nach C. Fleischer<sup>2)</sup> eine grüne Lösung von mangansaurem Kalium siedend heiß mit Chlorbaryum, so erhält man einen violetten, fast blauen, nicht krystallinischen Niederschlag, der sich leicht auswaschen läßt. Beim Trocknen verliert seine Farbe mehr und mehr, bei dunkler Rothgluth ist er fast weiß, bei höherer Temperatur wird die Farbe grün und bei heller Rothgluth schön grünblau. Bei noch stärkerer Hitze wird die Farbe zerstört. Die blaugrüne Farbe ist namentlich zur Frescomalerei geeignet.

**Quantitative Bestimmung des Baryts.** Der Baryt wird in den meisten Fällen als schwefelsaures Baryum bestimmt, indem man zu der siedend heißen, schwach mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit Schwefelsäure fügt. Enthält die Lösung Salpetersäure, so fällt zugleich eine geringe Menge salpetersaures Baryum mit nieder, wohl in chemischer Verbindung mit dem schwefelsauren. Durch Waschen mit Wasser sind beide nicht von einander zu trennen. Man befeuchtet daher das geglühte schwefelsaure Baryum mit etwas Schwefelsäure, verdampft den Ueberschuß derselben, glüht wieder und bestimmt erst dann das Gewicht. 1 Mol. oder 233 Th. schwefelsaures Baryum entspricht 1 At. oder 137 Th. Baryum oder 153 Th. Baryumoxyd.

In einzelnen Fällen muß man den Baryt als Kieselfluorbaryum,  $\text{BaF}_2 \cdot \text{SiF}_4$ , bestimmen. Die salzsaure Lösung wird mit einem Ueberschusse von Kieselfluorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Salz nach 24 Stunden auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit verdünntem Weingeist gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 1 Mol. Kieselfluorbaryum oder 270 Th. entspricht 1 At. oder 137 Th. Baryum.

Die in Wasser und Säuren unlöslichen Barytverbindungen werden mit kohlensaurem Natrium-Kalium im Platintiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgewaschen, wobei das Baryum als kohlen-

saures Salz zurückbleibt, welches dann in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt wird.

Die Trennung des Baryts von allen Körpern, welche mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden, bietet nicht die geringste Schwierigkeit, indem man den Baryt direct abscheiden kann.

Hat man Baryt von Blei zu trennen, so entfernt man zuerst das Blei durch Schwefelwasserstoff und fällt den Baryt im Filtrate durch Schwefelsäure.

Zur Trennung des Baryts vom Kalk fällt man die heiße, mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Schwefelsäure, die vorher mit 300 Th. Wasser verdünnt ist; das schwefelsaure Calcium bleibt dabei gelöst und wird im Filtrat, nachdem dasselbe mit Ammoniak neutralisirt und mit Essigsäure wieder angesäuert ist, siedend heiß mit oxalsaurem Ammonium gefällt.

Von Strontian kann man den Baryt nicht durch Schwefelsäure scheiden, weil das schwefelsaure Strontium so schwer löslich ist, daß es immer neben dem schwefelsauren Baryum mit fällt. Es ist jedoch löslich genug, um mittelst einer Lösung von schwefelsaurem Strontium die Gegenwart von Baryt nachweisen zu können.

Zur quantitativen Bestimmung beider wird die salzsaure Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt, dann Alkohol zugefugt und der Baryt als Kieselfluorbaryum bestimmt. Das Filtrat wird dann bedeutend concentrirt und der Strontian durch Schwefelsäure als schwefelsaures Strontium gefällt.

Hat man alle vier alkalischen Erden, also Magnesia, Kalk, Baryt und Strontian von einander zu trennen, so fällt man zunächst aus der Lösung Kalk, Baryt und Strontian zusammen durch kohlensaures Ammonium. Im Filtrat bestimmt man die Magnesia durch phosphorsaures Natrium und wägt als pyrophosphorsaures Magnesium.

Die drei kohlensauren Salze werden in Salzsäure gelöst und der Baryt durch Kieselfluorwasserstoffsäure entfernt. Das Filtrat wird auf ein geringeres Volumen concentrirt, dann Weingeist und Schwefelsäure zugefugt, wodurch Kalk und Strontian als schwefelsaure Salze gefällt werden. Diese werden auf einem Filter mit Alkohol gewaschen, getrocknet und mit kohlensaurem Natrium-Kalium geschmolzen. Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser aus, um alle Alkalisalze zu entfernen, löst das kohlensaure Calcium und kohlensaure Strontium in Salpetersäure, verdampft zur Trockne und kocht mit absolutem Alkohol, worin das salpetersaure Calcium sich löst, während salpetersaures Strontium zurückbleibt. Letzteres wird auf einem möglichst kleinen Filter gesammelt und mit absolutem Alkohol gewaschen. In dem alkoholischen Filtrat fällt man den Kalk durch Schwefelsäure, filtrirt, wäscht mit Alkohol, glüht und wägt das schwefelsaure Calcium.

Das salpetersaure Strontium wird auf dem Filter in kochendem Wasser gelöst, damit ausgewaschen und die Flüssigkeit in einer kleinen gewogenen Platinschale unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Nach gelindem Glühen wägt man das zurückbleibende schwefelsaure Strontium.

Zur Bestimmung des Baryts neben den übrigen alkalischen Erden kann man sich auch der Unlöslichkeit

<sup>1)</sup> Chem. Ges. Ber. 13, 340.

<sup>2)</sup> Polyt. Journ. 211, 320.

des chromsauren Baryums bedienen [Smith<sup>1)</sup>, Fleischer<sup>2)</sup>, Kämmerer<sup>3)</sup>, Frerichs<sup>4)</sup>]. Die alkalischen Erden werden gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammonium gefällt und der ausgewaschene Niederschlag in Essigsäure gelöst, worauf die stark verdünnte Lösung mit

monochromsaurem Kalium gefällt wird. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag von chromsaurem Baryum,  $BaCrO_4$ , auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Entgegen den übrigen Autoren soll diese Methode nach Meschkezer<sup>1)</sup> wenig genau sein.

<sup>1)</sup> Rose, Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl., 2, 32.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 97.

<sup>3)</sup> Ebend. 12, 375.

<sup>4)</sup> Ebend. 13, 315.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, 399.

Stohmann.

## Beryllium (Glycium), Be.

Atomgewicht 9 (9,08).

**Geschichtliches.** Vauquelin<sup>1)</sup> erkannte 1797 in dem Mineral Beryll eine neue Erde, welcher die Herausgeber der *Annales de chimie*, des süßen Geschmacks ihrer Salze wegen, den Namen Glucine (Glycinerde, Süßerde) gaben. Da aber noch andere süßschmeckende Salze vorkommen, so hat man in Deutschland die Erde Beryllerde und das Radical derselben Beryllium genannt, während der Namen Glycium für das Metall in Frankreich noch beibehalten ist. Den Beryll beschreibt schon Plinius in seiner hist. nat. 37, 20 und giebt auch an, daß die Varietäten, welche die grüne Farbe des Meerwassers nachahmen, die besten seien, woher für letztere der noch jetzt gebräuchliche Namen Aquamarin. Auch der schon bei Herodot und Theophrast vorkommende Namen Smaragd ist Plinius nach hist. nat. 37, 16 bekannt gewesen. Bei den Arabern heißt er Zamarrut (wohl von den alten berühmten ägyptischen Smaragdgruben im Zabarahgebirge in Oberägypten); Hauy und Brandan nennen das Mineral Emeraude, Phillips Emerald.

**Vorkommen.** Das Metall findet sich hauptsächlich in nachstehenden Mineralien: Beryll,  $3BeO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2 = Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , mit durchschnittlich 67 Proc. Kieselsäure, 12,5 bis 13 Proc. Beryllerde und 17 Proc. Thonerde; spec. Gew. 2,6 bis 2,8, Härte 7,5 bis 8. Krystallform dreigliedrig oder hexagonal, selten anders als in sechsseitigen Säulen. Bruch muschelrig; Glasglanz; durchscheinend bis durchsichtig; farblos, wasserhell, hellgrün, gelb, smalteblau und rosenroth. Vor dem Löthrohr sehr schwer und nur an den Kanten zu einem trüben blasigen Glase schmelzbar, mit Phosphorsalz ohne Ausscheidung eines Kieselskelettes eine opalisirende Perle bildend, welche bei einem Chromgehalt

grün gefärbt ist. Wird von Soda zu einem farblosen Glase aufgelöst und ist unlöslich in Säuren. Als Abarten kommen vor: Smaragd mit bis 3,5 Proc. Chromoxyd, smaragd- oder grasgrün. Kommt schon als Schmuck ägyptischer Mumien vor und wurde bei Copton am Schwarzen Meere gewonnen. Erst nach der Entdeckung Amerikas kam der Edelstein häufiger nach Europa und es waren besonders berühmt die peruanischen Smaragde. 1831 fanden Bayern im Wald-districte nördlich von Katharinenburg unter Baumwurzeln den Stein von schönstem Grün; ferner kommt derselbe im Henbachthale der Salzburger Alpen, bei Tammela in Finnland, zu Bogota in Columbien u. a. vor. Edler Beryll (orientalischer Aquamarin), schlanke Säulen, gewöhnlich blaßbläulich oder meergrün, von den Alten über Bactrien bezogen, von Ballas im Gebirge Abontschilon bei Nertschinsk wieder gefunden; Hauptfundorte Altai und Ural, Brasilien, Ostindien im Districte Coimbatore. Gemeiner Beryll, nur durchscheinend, blaßberggrün, grünlich, gelblich- oder graulichweiß. Von Flurt 1792 im Quarz am Rabenstein bei Bodenmais gefunden; sonstige Fundorte Limoges in Frankreich (mit 67,98 Kieselsäure, 17,52 Thonerde, 0,23 Eisenoxyd, 13,69 Beryllerde), Ponserada in Galizien in armdicken Säulen als Thürpfosten benutzt, zu Langenbilau in Sachsen, bei Heidelberg, am Odenwald u. a. Dem Beryll sind bisweilen ähnlich Turmalin, Apatit, Pyknit und Quarz, letzterer ist aber etwas weniger hart und hat keinen Blätterdurchgang; Turmalin ist leicht schmelzbar, Apatit viel weicher (Härte 5), in Salzsäure löslich und ohne Spaltbarkeit; Pyknit hat größeres specifisches Gewicht (3,5). Man stellt aus dem Beryll Beryllerde dar und die schön gefärbten klaren Abarten sind sehr geschätzte Schmucksteine, welche sich von geschliffenem Uwarowit (dunkel smaragdgrün, spec. Gew. 3,4 bis 3,5), Dioplas (smaragdgrün, spec. Gew. 3,27 bis 3,35), Chrysolith (oliveng- bis spargelgrün, spec. Gew. 3,3 bis 3,5), Chrysoberyll (grünlichweiß bis smaragdgrün, spec. Gew. 3,65

<sup>1)</sup> Journ. d. min. 38, 97; Scherer's allg. Journ. d. Chem. 1, 341, 590.

bis 3,8), Topas (zuweilen grünlichweiß bis seladongrün, spec. Gew. 3,52 bis 3,57), Saphir (spec. Gew. 3,9 bis 4), Euklas (lichtberggrün, spec. Gew. 3 bis 3,1), Spinell (auch grasgrün bis grünlichschwarz, spec. Gew. 3,5 bis 3,8) und Diamant (zuweilen grün, spec. Gew. 3,5 bis 3,6) am leichtesten durch das specifische Gewicht unterscheiden.

Sonstige Beryllerde enthaltende Mineralien sind noch: Chrysoberyll,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit geringen Mengen  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ; Härte 8,5, spec. Gew. 3,65 bis 3,8, mit einem angenehmen bläulichen Lichtschein, der wie eine Wolke im Inneren spielt, die russischen vom Ural am Tage grün, bei Licht roth. — Phenakit,  $\text{Be}_3\text{SiO}_4$ , zuweilen mit Spuren von  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Euklas,  $\text{H}_2\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  mit geringen Mengen  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{FeO}$  und  $\text{Fl}$ ; Helvin,  $3(\text{Be}, \text{Mn}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4 + (\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ ; Leukophan,  $(\text{Ca}, \text{Be})_2\text{Si}_3\text{O}_{10} + \frac{2}{3}\text{NaFl}$ .

**Beryllium.** Darstellung<sup>1)</sup>. Dasselbe wurde zuerst von Wöhler 1828 durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Chlorberyllium bei Glühhitze im Wasserstoffstrome als dunkelgraues Pulver erhalten. Debray ließ Natrium auf den durch einen Strom Wasserstoffgas zugeführten Dampf von Chlorberyllium wirken, schmolz das erfolgende Pulver unter trockenem Kochsalz und erhielt das Metall in Kügelchen. Nilsson und Petterßen erhielten das Metall durch Zersetzung von Chlorberyllium mittelst Natrium prismatisch krystallisirt oder krystallinisch in Flittern oder Dendriten. — Reynolds stellt ein von Aluminium und Silicium freies, nur etwas Platin enthaltendes Metall von 2,0 bis 2,13 spec. Gew. dadurch her, daß reines Kaliumberylliumfluorid mit Schwefelsäure im Platintiegel bis zum Ausstreifen der Flußsäure erhitzt, Wasser zugefetzt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag getrocknet, mit  $\frac{1}{2}$  Th. Zuckerkohle gemengt im Platintiegel stark geglüht, der Rückstand mit bleifreiem Del zu Kugeln geformt, nochmals geglüht, die Kugeln im trockenen Chlorstrome in einer Porzellanröhre stark erhitzt, das erhaltene Berylliumchlorid mit  $\frac{1}{3}$  Natrium im Platintiegel reducirt und das erfolgende Metallpulver im Kalktiegel unter Kochsalz geschmolzen wird.

Eigenschaften. Das in seinem äußerlichen Ansehen zinkähnliche Metall ist in gewöhnlicher Temperatur hämmerbar und ziehbar, schmilzt in niedrigerer Temperatur als Silber (Schmelzpunkt zwischen dem des Zinks  $412^\circ$  und des Aluminiums  $700^\circ \text{C}$ .), hat 2,1 spec. Gew., 0,4246 spec. Wärme zwischen  $0$  bis  $100^\circ$  und  $0,5060$  zwischen  $0$  bis  $300^\circ \text{C}$ . Das pulverförmige Metall verbrennt an der Luft beim Glühen mit lebhaftem Glanze, nicht aber im compacten, kugelförmigen Zustande, in welchem es sich selbst beim Glühen in Sauerstoff nur mit einer dünnen Oxydschicht überzieht. Verbindet sich unter heftigem Erglühen direct mit Chlor, auch mit Silicium (deshalb nicht in Porzellantiegeln oder Schiffchen in der Hitze zu behandeln), aber nicht

mit Schwefel und zerfetzt selbst bei hoher Temperatur Wasser nicht. Das pulverförmige Metall wird von verdünnten Säuren und concentrirter Schwefel- und Salpetersäure gelöst, sowie auch von Kali- und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung. Das compacte Metall löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, in Schwefelsäure nur beim Erwärmen, in Salpetersäure in der Kälte gar nicht und beim Erhitzen langsam, in Kali- oder Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung. Nach Ciamician<sup>1)</sup> ist das Spectrum dem des Kohlenstoffs, Bors und Magnesiums homolog.

Von den Legirungen des Berylliums ist nur die mit Eisen bekannt und von Davy und Stromeyer näher untersucht.

Ueber Atomgewicht und Werthigkeit<sup>2)</sup> des Berylliums und die Formel für das Oxyd, ob  $\text{BeO}$  oder  $\text{Be}_2\text{O}_3$ , herrschen noch verschiedene Ansichten.

**Berylliumoxyd, Beryllerde,  $\text{BeO}$**  mit 36 Be und 64 O. Darstellung<sup>3)</sup>. Zur Darstellung der Beryllerde aus dem Beryll sind verschiedene Methoden (z. B. von Bauquelin, Berzelius, Weeren, Debray, Hofmeister, Joy, Scheffer) angegeben, von denen sich die nachfolgende combinirte von Joy und Scheffer besonders empfiehlt: Man schmilzt den sehr feingepulverten Beryll mit 3 Th. kohlen-saurem Kalium in Glühhitze, zerfetzt die erkaltete Masse mit concentrirter Schwefelsäure, erhitzt hinreichend zum Verdampfen der letzteren und zum Unlöslichmachen der Kieselsäure, scheidet letztere in gewöhnlicher Weise ab, dampft das Filtrat davon bis zur Salzhaut ein, stellt die Lösung 24 Stunden oder länger zum Auskrystallisiren von Alaun hin (Beryllerde bildet keinen Alaun), dampft das Abwaschwasser der Krystalle nochmals zur ferneren Alaunabscheidung ein, filtrirt die nun erfolgende geringe Menge Thonerde enthaltende Flüssigkeit ab, gießt sie in eine warm gesättigte Lösung von kohlen-saurem Ammonium und läßt unter öfterem Umrühren einige Tage (nicht zu lange) stehen, wobei sich Beryllerde löst, Thonerde und Eisenoxyd zurückbleiben, welche nochmals mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammonium behandelt und abfiltrirt werden. Durch anhaltendes Kochen scheidet man aus dem Filtrat basisch-kohlen-saures Beryllium aus oder, da die Flüssigkeit stark stößt, säuert man besser die Lösung unter Erwärmen mit Salzsäure an und fällt Beryllerdehydrat durch Ammoniak oder Schwefelammonium aus, welches durch Glühen in Beryllerde verwandelt wird.

Zur Abscheidung der Beryllerde bei analytischen Untersuchungen aus Euklas, Helvin, Beryll und Phenakit empfiehlt Plattner, das feingepulverte Mineral mit 1 Th. Soda und 1 Th. Borax zu schmel-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. 20, 411.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 89, 118 (Joy); 106, 227 (Plazo); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 472; 9, 856 (Atterberg); 13, 1780 (Loth. Meyer); 14, 53 (Brauner); Chem. News 42, 261 (Gumpidge); 42, 273 (Reynolds); 45, 111 (Blake); Ztschr. f. analyt. Chem. 21, 483 (Nilson u. Petterßen).

<sup>3)</sup> Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 15, 296 (Berzelius); Pogg. Ann. 92, 91 (Weeren); Journ. f. prakt. Chem. 76, 2 (Hofmeister); 92, 232 (Scheffer); Debray u. Joy l. c.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 13, 577 (Wöhler); Journ. f. prakt. Chem. 62, 180; Jahresber. d. Chem. 1858, S. 356 (Debray); 1878, S. 241; 1880, S. 291 (Nilson u. Petterßen); 1880, S. 289 (Reynold).

zen, die Schmelze zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure einzudampfen, die trockene Masse mit Salzsäure zu befeuchten, dann mit siedendem Wasser zu behandeln und die Kieselsäure abzufiltriren. (Helwin kann gleich mit Salzsäure behandelt werden.) Im kochenden Filtrat wird alsdann das Eisen durch etwas Salpetersäure oder chlorsaures Kalium in Oxyd verwandelt, durch Ammoniak in geringem Ueberschuß Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd (auch Chromoxyd) gefällt und der Niederschlag mit warmer, nicht siedender Kalilauge so lange behandelt, bis Chromoxyd, Thonerde und Beryllerde sich gelöst haben. Man filtrirt das Eisenoxyd ab, macht das Filtrat mit Salzsäure schwach sauer und fügt im Ueberschuß kohlen-saures Ammonium zu, in welchem sich nur Beryllerdehydrat löst; durch Kochen der Flüssigkeit scheidet sich alsdann basisch-kohlen-saure Beryllerde aus, welche geglüht wird. Da dieselbe noch etwas Eisen und Thonerde enthalten kann, so löst man das Hydrat nochmals in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und behandelt den Niederschlag wieder mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammonium.

**Eigenschaften.** Die Beryllerde ist ein lockeres, der Magnesia ähnliches weißes Pulver von 3,01 spec. Gew., welches wie Magnesia bei sehr hoher Temperatur, z. B. im Porzellanofen, krystallinisch und korundähnlich sehr hart wird. Unlöslich in Wasser, in Säuren mehr oder weniger löslich nach dem Grade des Glühens, aber stets löslich in kochender concentrirter Schwefelsäure; vollständig löslich in schmelzenden sauren schwefelsauren Alkalien, sowie nach dem Schmelzen mit Alkalihydrat in Wasser aufzulösen. Verhält sich als Base und Säure resp. Säuren und Basen gegenüber.

Das Berylliumhydroxyd (Beryllerdehydrat),  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , durch Fällung einer Beryllerdelösung mit Ammoniak zu erhalten, verhält sich dem Thonerdehydrat ähnlich (bis auf die Löslichkeit in kohlen-saurem Ammonium und Chlorammonium und die Unfähigkeit, Maun zu bilden mit schwefelsauren Alkalien), ist frisch gefällt gelatinös, nach dem Trocknen voluminös, löslich in Säuren und Kali- und Natronlauge, sowie in concentrirter Salmiaklösung unter Ammoniakentwicklung (Unterschied von Thonerde). Nach Poczynski<sup>1)</sup> findet aber die Zersetzung des Salmiaks nicht vollständig statt, indem sich wahrscheinlich ein Doppelsalz bildet. Geglühte Beryllerde löst sich nicht in Chlorammonium (wohl aber Magnesia). Vor dem Löthrohr unschmelzbar, in Borax und Phosphorsalz zum klaren Glase löslich, welches milchweiß zu flattern ist, in Soda unauslöslich, mit Kobaltlösung geglüht hellbläulichgrau (Unterschied von Thonerde und Magnesia).

Nach van Bemmelen<sup>2)</sup> entspricht das Hydrat in gelatinösem Zustande den Sesquioxydhydraten, im körnigen dem Magnesiahydrat.

**Berylliumsalze.** Dieselben sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, theils unlöslich (kohlen-saure und phosphorsaure Salze), theils löslich (schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salze), zusammenziehend,

süßschmeckend und sauer reagirend. Salze mit flüchtigen Säuren entlassen diese beim Glühen und das Chlorid ist unzersezt flüchtig. Schwefelammonium, Ammoniak und Barytwasser fällen Oxydhydrate (bei Gegenwart von Weinstein-säure fällt Ammoniak nicht, weniger Einfluß haben Rohr- und Traubenzucker und Glycerin); der beim Kochen mit Ammoniak erhaltene Niederschlag löst sich in concentrirter Salmiaklösung (Unterschied von Thonerde). Kali- und Natronlauge geben eine weiße Fällung, löslich im Ueberschuß des Reagens und durch Kochen wieder aus der Lösung abzuscheiden (Unterschied von Thonerde). Kohlen-saures und phosphorsaures Kalium und Natrium, Cyankalium und benzoesaures Ammonium geben weiße Niederschläge. Kohlen-saures Ammonium fällt Oxydhydrat, leicht löslich im Ueberschuß des Fällungsmittels (Unterschied von Thonerde und Chromoxyd). Kohlen-saures Barium fällt in gewöhnlicher Temperatur Beryllerde nicht, wohl aber in Kochhitze (Thonerde wird bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gefällt). Oxalsaure Salze geben keinen Niederschlag. Phosphorsaures Ammonium zur salzsauren Lösung gefügt, welcher man zur Verhütung von Thonerdefällung etwas Citronensäure zugesetzt hat, giebt nach Köppler einen schleimigen und voluminösen Niederschlag, welcher sich nach dem Auflösen in Salzsäure und Zusatz von Ammoniak bis zur neutralen Reaction in krystallinisches phosphorsaures Ammonium-Beryllium umwandelt.

Die Berylliumsalze ertheilen der nicht leuchtenden Gasflamme keine Färbung. Das Funken-spectrum enthält zwei charakteristische blaue Linien, welche aber nicht sichtbar sind, wenn man das Chlorid durch den elektrischen Flammenbogen verflüchtigt.

**Berylliumchlorid**,  $\text{BeCl}_2$  mit 11,25 Be und 88,75 Cl. Entsteht durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Beryllerde mit Zuckerkohle oder mit Theer oder Del, zu Kugeln geformt, getrocknet und bei Luft-abschluß geglühet, im Chlorgasstrom als Sublimat in glänzenden farblosen Nadeln, zerfließlich, leicht schmelzbar und flüchtig, in Wasser unter Zischen und Wärmeentwicklung löslich. Beim Auflösen der Beryllerde in Salzsäure und Abdunsten der Lösung über Schwefelsäure entstehen Krystalle von wasserhaltigem Chlorid,  $\text{BeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; beim Verdampfen der Lösung bilden sich basisches Chlorid und Oxydhydrat. Chlorberyllium giebt mit anderen Chlormetallen Doppelsalze, z. B.  $\text{PtCl}_4 + \text{BeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{HgCl}_2 + \text{BeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SnCl}_4 + \text{BeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Berylliumjodid**,  $\text{BeJ}_2$  mit 3,42 Be und 96,58 J, bildet sich als Sublimat in farblosen Nadeln durch directe Verbindung der Elemente in Rothglühhitze.

**Berylliumbromid**,  $\text{BeBr}_2$  mit 5,32 Be und 94,68 Br, entsteht durch Erhitzen des Metalles in Bromdampf.

**Schwefelberyllium** erfolgt als graue ungeschmolzene, in Wasser langsam lösliche und mit Säuren Schwefel-

<sup>1)</sup> Russ. Ztschr. Pharm. 11, 166.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1882, S. 275.

wasserstoff entwickelnde Masse beim Glühen von Beryllium in Schwefeldampf unter Feuererscheinung.

**Schwefelsaures Beryllium**, Berylliumsulfat, schwefelsaure Beryllerde,  $\text{BeSO}_4$  mit 23,80 BeO und 76,20  $\text{SO}_3$ . Beim Auflösen von Beryllerdehydrat oder kohlen-saurer Beryllerde in kalter verdünnter Schwefelsäure, Concentriren der neutralen Lösung und Abkühlen entsteht  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  in großen Quadratoctaedern von süßlich saurem Geschmack, die in dem ungefähr gleichen Gewicht Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in siedendem Wasser in jedem Verhältniß löslich sind, weniger löslich in freier Schwefelsäure und in Alkohol. Aus saurer Lösung schießen beim Verdunsten monokline Prismen von  $\text{BeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  an, welche an der Luft rasch Wasser verlieren und zerfallen, bei  $150^\circ$  aber noch 1 Mol. Krystallwasser zurückhalten. Mit schwefelsaurem Kalium erfolgt ein dem Alaun nicht ähnliches, schwer lösliches Doppelsalz von  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Durch Kochen des normalen schwefelsauren Salzes mit dem Carbonat erhält man basische Salze als gummiartige Massen.

**Salpetersaures Beryllium**, Berylliumnitrat, salpetersaure Beryllerde,  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , sehr zerfließliche, schwierig zu erhaltende Krystalle, in Alkohol leicht löslich, bei 200 bis  $250^\circ$  C. zersezbar unter Zurücklassung von Beryllerde.

**Kohlen-saures Beryllium**, Berylliumcarbonat, kohlen-saure Beryllerde,  $\text{BeCO}_3$  mit 36,23 BeO und 53,77  $\text{CO}_2$ . Normales Carbonat mit 1 Mol. Wasser entsteht beim längeren Durchleiten von Kohlen-säure durch in Wasser aufgeschwemmtes basisches Carbonat und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlen-säure, als Krystalle, die leicht Kohlen-säure verlieren. Basische Salze erfolgen bei der Fällung einer Beryllerde-lösung durch ein kohlen-saures Alkali, ferner beim Kochen einer Lösung von Beryllerde in kohlen-saurem Ammonium.

**Phosphor-saures Beryllium**, Berylliumphosphat, phosphor-saure Beryllerde. Beim Versezten einer salpetersauren Berylliumlösung mit phosphor-saurem Natrium erfolgt ein weißer amorpher Niederschlag von  $\text{HBePO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , bei  $100^\circ$  C. 2 Mol. Wasser verlierend. Setzt man phosphor-saures Natrium zu einer Lösung von salpetersaurem Beryllium und Salmiak, so bildet sich ein körniger Niederschlag von  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_2\text{Be}(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Trennung und Bestimmung der Beryllerde.** Von den Alkalien und alkalischen Erden unterscheiden sich die Berylliumsalze dadurch, daß sie, wie Thonerdesalze, mit Ammoniak einen Niederschlag geben, welcher sich aber von der Thonerde durch das Ver-

halten zu Aetzkali, Aetzatron, kohlen-saurem Ammonium und Baryum und Chlorammonium unterscheidet (S. 1280). Befinden sich Beryllerde, Chromoxyd und Thonerde in alkalischer Lösung, so scheidet man durch Kochen Chromoxyd und Beryllerde aus, und erhält Beryllerdehydrat, wenn das Gemenge nach dem Auswaschen und Trocknen mit kohlen-saurem Natrium und chlor-saurem Kalium geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt, die Lauge mit Salpetersäure angesäuert und diese mit Ammoniak versezet wird. Hat man Beryllerde, Zirkonerde, Yttererde, Erbinerde, Cer-oxhyd, Lanthan- und Didymoxyd in schwefelsaurer Lösung, so neutralisirt man mit Kalilauge, fügt schwefelsaures Kalium hinzu, läßt 12 Stunden stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag von schwefelsaurem Zirkonium-Kalium, Cer-oxhyd, Lanthan- und Didymoxyd ab, wäscht mit einer Lösung von schwefelsaurem Kalium aus und extrahirt aus dem Rückstande mit verdünnter Salzsäure Cer-oxhyd, Lanthan- und Didymoxyd, wo dann die Zirkonerde zurückbleibt. Die von schwefelsaurem Kalium abfiltrirte Flüssigkeit enthält Ytter-, Erbin- und Beryllerde; wird dieselbe mit Ammoniak versezet und der entstandene Niederschlag mit Oxalsäure behandelt, so löst sich die Beryllerde in letzterer auf und die Oxalate der beiden anderen bleiben zurück. Von Gallium läßt sich Beryllerde in saurer Lösung durch Eisenkaliumcyanür trennen.

Die quantitative Bestimmung der Beryllerde geschieht als solche, aus Hydrat oder kohlen-saurem Salz durch Glühen erhalten, nach folgenden mehr oder weniger genauen Methoden:

a) Man sezet nach Joy zur Lösung von Thon- und Beryllerde schwefelsaures Kalium und Schwefelsäure, läßt Alaun auskrystallisiren, versezet die Mutterlauge mit kohlen-saurem Ammonium, in welchem sich die anfangs gefällte Beryllerde wieder löst, nicht aber Thonerde, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt Beryllerdehydrat mit Ammoniak und Schwefelammonium (S. 1280). Nach diesem Verfahren erfolgen genauere Resultate, als wenn man die Scheidung direct mit kohlen-saurem Ammonium vornimmt.

b) Man kocht nach Gmelin die beide Erden enthaltende Kalilauge zur Abscheidung von Beryllerde, welche aber nicht vollständig ausgefällt wird.

c) Zur Lösung der Erden in Säure fügt man nach Berzelius Chlorammonium, fällt mit Ammoniak und kocht anhaltend, ohne zu weit einzudampfen, wobei Beryllerde in Lösung geht und Thonerde zurückbleibt, welche erstere dann nach dem Ansäuern durch Ammoniak gefällt wird, ein auch nicht genaues Verfahren.

d) Annähernde Resultate giebt die Trennung mit kohlen-saurem Baryum (S. 1280).

Ein Analytische Verfahren für Beryll ist in Wöhler's Mineralanalyse 1861, S. 120 angegeben.

B. Kerl.