XL.

Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der Bleicarbonate, welche das Bleiweiss des Handels ausmachen.

Von

Arthur Phillips,*(Quarterly Journ. of the Chem. Soc. IV, 2. No. XIV, p. 165.)*

Die bedeutende Abweichung, welche sich in den bisher bekannt gemachten Analysen des Bleiweisses bei den einzelnen Experimentatoren vorfinden, veranlassten Ph., genaue Analysen vorzunehmen. Er verfuhr dabei folgendermaassen: das zu untersuchende Material wurde erst unter der Luftpumpe über Schwefelsäure völlig getrocknet, dann in einem Dampfbade bei $+100^{\circ}$ C.; man kann indessen unbesorgt bei $+105^{\circ}$ trocknen, ohne dass bis dahin weiterer Verlust eintritt. Unter der Luftpumpe verlor die Substanz durchschnittlich 0,001 ihres Gewichts, bis 150° C. (300° F.) gab sie ihr sämmtliches gebundenes Wasser ab und bei 160° C. fing sie an, Kohlensäure zu verlieren. Die Analyse wurde in einer Kugel von hartem Glas ausgeführt, welche an einer Seite mit der Luft durch ein Kalirohr, von der andern Seite mit einem Chlorcalciumrohr, einem Kaliapparat mit Lösung und durch diesen mit einem Aspirator in Verbindung stand. Die Kugel wurde bis zur Rothgluth erhitzt und Wasser und Kohlensäure direct gewogen.

Die analysirten Bleiweissorten waren nach holländischer Methode dargestellt, frisch aus dem Bett entnommen und bei 100° getrocknet.

W. Blackett. Bleiweiss, sehr hart und fest.

	1.	2.		nach 1.	nach 2.
Kohlensäure	11,26	11,26	Kohlensaures Bleioxyd	68,53	68,43
Bleioxyd	86,52	86,51	Bleioxyd	29,33	29,34
Wasser	2,24	2,23	Wasser	2,24	2,23
	100,02	100,00			

Darlington. Bleiweiss, hart und fest.

	1.	2.		nach 1.	nach 2.
Kohlensäure	11,73	11,52	Kohlensaures Bleioxyd	71,29	70,00
Bleioxyd	86,23	86,50	Bleioxyd	26,67	28,02
Wasser	2,09	2,02	Wasser	2,09	2,02
	100,05	100,04		100,05	100,04

Bisweilen bildet sich bei der holländischen Methode auf dem Metall ein eigenthümlicher weicher, schaumiger Ueberzug von Bleiweiss, welcher von den Fabrikanten als weniger deckend verworfen wird. Derselbe besteht aus

	1.	2.		nach 1.	nach 2.	
Kohlensäure	11,49	11,67	Kohlens. Bleioxyd	69,80	70,93	W. Blackett Bleiweiss.
Bleioxyd	86,14	86,09	Bleioxyd	27,83	26,83	
Wasser	2,37	2,32	Wasser	2,37	2,32	
	<u>100</u>	<u>100,08</u>		<u>100</u>	<u>100,08</u>	

	1.	2.		nach 1.	nach 2.	
Kohlensäure	11,36	11,70	Kohlens. Bleioxyd	69,09	71,09	Darlington Bleiweiss.
Bleioxyd	86,40	86,14	Bleioxyd	28,68	26,75	
Wasser	2,23	2,20	Wasser	2,23	2,20	
	<u>100</u>	<u>100,04</u>		<u>100</u>	<u>100,04</u>	

Es sind also die vier untersuchten Sorten gleich zusammengesetzt und zwar nach der Formel $2\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$, welche in 100 Theilen verlangt

Bleioxyd	86,38	übereinstimmend	86,31
Kohlensäure	11,31	mit dem Mittel	11,50
Wasser	2,21	aus den 4 Analysen	2,21

Eine Ausnahme machte unter einer grossen Anzahl Analysen nur eine Sorte von Blackett Bleiweiss, welche bestand aus

	1.	2.		nach 1.	nach 2.	Mittel	$3\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$
Kohlensäure	12,44	12,73	$\text{Pb}\ddot{\text{C}}$	75,63	77,37	Pb 85,52	85,66
Bleioxyd	85,69	85,36	Pb	22,51	20,72	$\ddot{\text{C}}$ 12,68	12,62
Wasser	1,52	1,64	H	1,52	1,64	H 1,58	1,72
	<u>99,65</u>	<u>99,73</u>		<u>99,66</u>	<u>99,73</u>		

und eine Art Darlington Bleiweiss, dessen Zusammensetzung mit der Formel $5\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$ nahe übereinstimmt.

Der grosse Unterschied zwischen den durch Fällung erhaltenen Niederschlägen von kohlensaurem Bleioxyd und dem Bleiweiss des Handels in Bezug auf Farbe und Körper veranlassten Ph. zur Untersuchung der ersteren.

Wird 1 Aeq. $\text{Na}\ddot{\text{C}}$, in heissem Wasser gelöst, zu 1 Aeq. $\text{Pb}\ddot{\text{N}}$, ebenfalls in heissem Wasser gelöst, zugesetzt, so entweicht so lange $\ddot{\text{C}}$, bis $\frac{2}{3}$ des Natronsalzes zugefügt sind.

Wurde die Lösung des $\text{Pb}\ddot{\text{N}}$ zu der der Soda gesetzt, so fing umgekehrt erst beim Zusatz des letzten Drittel die Kohlensäureentwicklung an und fuhr bis zu Ende fort.

Die drei zur Untersuchung gewählten Niederschläge waren so dargestellt.

I. Heisse Lösung von $\text{Na}\ddot{\text{C}}$ wurde zu einer siedenden Lösung von $\text{Pb}\ddot{\text{N}}$ gesetzt, welche in grossem Ueberschuss blieb.

II. Die heisse Natronsallösung wurde im Ueberschuss zu dem Bleisalz hinzugefügt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte.

III. Heisse Bleisallösung wurde in geringem Ueberschuss mit der heissen Natronsallösung vermischt.

Die drei Niederschläge wurden bei 100° C. getrocknet und dann analysirt. Das Resultat war:

	No. I.		No. II.		No. III.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Kohlensäure	14,43	14,43	15,59	15,46	16,23	16,39
Bleioxyd	84,50	84,47	83,89	84,00	83,52	83,46
Wasser	1,10	1,10	0,63	0,54	0,31	0,27
	<u>100,03</u>		<u>100,11</u>		<u>100,06</u>	
			I.	II.	III.	
Kohlensaures Bleioxyd			87,69	94,82	99,12	
Bleioxyd			11,22	5,14	0,68	
Wasser			1,10	0,58	0,29	

Diese Zusammensetzung führt zu keiner einfachen rationellen Formel, es scheinen daher jene Niederschläge Mischungen zu sein. Sie unterscheiden sich durch ihre Form von den Bleiweissarten, indem diese amorph, jene aber krystallinisch unter dem Microscop erscheinen.

Endlich hat Ph. auch ein unvollkommen krystallisiertes *Weissbleierz* von Teesdale (Grafschaft Durham) untersucht, auf dieselbe Weise, wie die Bleiweisse. Er erhielt als Zusammensetzung in 100 Theilen:

	1.	2.
Bleioxyd	83,56	83,55
Kohlensäure	16,05	16,52
	<u>99,61</u>	<u>100,07</u>

land aber nachher, dass noch 1,23 p. C. kieselerdehaltige Substanzen nebst Spuren von Eisen und Kalk darin enthalten waren.

Die Abweichung, welche Richardson's*) Analysen von denen Hochstetter's**), Mulder's***) und Link's zeigen,

*) S. Graham-Otto, Lehrb. 2te Aufl. II, 2. p. 868.

**) S. d. Journ. XXVI, 338.

***) S. d. Journ. XIX, 70.

mit denen die oben angeführten zum Theil ziemlich nahe übereinstimmen, hat ihren Grund in der zu hohen Temperatur, bei welcher Richardson getrocknet hat. Ph. hat dieses auch durch einen besondern Versuch bewiesen. Denn 70,25 Grm. $2\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\dot{\text{H}}$, zehn Stunden lang bei 205°C . (400°F .) erhitzt, hatten 1,62 Grm. Wasser und 1,65 Grm. Kohlensäure verloren, also alles Wasser und $\frac{1}{4}$ der Kohlensäure, so dass das rückständige Salz aus $\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}$ bestand. Indessen muss hierbei bemerkt werden, dass in Bezug auf den Gehalt an Bleioxyd auch Richardson's Analysen zum Theil mit denen des Verf. übereinstimmen und es scheint nur die Abweichung darin zu liegen, dass sämmtlicher Verlust als Kohlensäure angegeben ist.

XLI.

Ueber eine Verbindung von Schwefel, Nickel und Wismuth.

Von

G. Werther.

Vor einiger Zeit erhielt ich von Herrn Prof. G. Rose eine Druse durch einander gewachsener Krystalle, die sich zufällig beim Reinigen von käuflichem Wismuth gebildet hatten. Das Reinigen war vom Herrn Hofapotheker Wittstock nach Vorschrift der preussischen Pharmokopöe (VI. Ausg.) vorgenommen, indem 8 Th. Wismuth mit 1 Th. trocknem und gereinigten kohlen sauren Natron und $\frac{1}{8}$ Th. Schwefel zusammengeschmolzen wurden. Als man dieses so gereinigte Wismuth auf die bekannte Weise zum Krystallisiren bringen wollte, fanden sich beim Ausgiessen des noch flüssigen Metalls an den Wänden des Tiegels die oben erwähnten Krystalle in grosser Menge vor. Ihre Form konnte Herr Prof. Rose wegen der unvollkommenen Ausbildung nicht ermitteln. Sie hatten einen starken metallischen Glanz, dem des Wismuths ähnlich, aber weniger röthlich. Ihr spec. Gew. war $= 9,15$ bei $+ 17,5^{\circ}\text{C}$. in Pulverform bestimmt. Sie sind zerreiblich und spröde, jedoch nicht in dem Grade wie Wismuth. Vor dem Löthrohr auf Kohle schmelzen sie in der